

2019/2020. õa keemiaolümpiaadi piirkonnavooru ülesanded
9. klass

Ülesanne 1. Keemia akvaariumis (12 p)

Akvaristid ehk akvaariumipidajad peavad keemiaga hästi kursis olema, sest kalad ja muud vee-elukad on vee koostise suhtes väga tundlikud.

- a) Millisel juhul on järvevee hapnikusisaldus suurem? Tõmba õigetele variantidele joon alla:
- i) järv jäävabal talvel *või* järv suvel; (0,5)
 - ii) Titicaca järv (~3800 m kõrgusel merepinnast) *või* Peipsi järv (30 m merepinnast); (0,5)
 - iii) Surnumeri (soolasisaldus vees 34%) *või* Võrtsjärv (soolasisaldus vees 0,7%). (0,5)

Akvaariumis võiks kilogramm magevett sisaldada 8,3 mg hapnikku ja kilogramm merevett 7,0 mg hapnikku (vee tihedus on 1,0 g/cm³).

- b) i) Mitu milliliitrit gaasilist hapnikku on lahustunud ühes liitris mageveekalade akvaariumivees (normaaltingimustes)? (1,5)
- ii) Mitu veemolekuli leidub iga hapniku molekuli kohta mereakvaariumis, kui selle vee soolasisaldus on 3,5%? (2)

Enamiku akvaariumielanike jaoks sobivaim vee pH on ligikaudu 7.

- c) i) Tõmba joon alla ainetele, mille lisamisel vette muutub selle pH. (3)
SiO₂, CO₂, HNO₃, NaCl, Fe₂O₃, KNO₃, Al(OH)₃, Li₂O, H₂S, SO₃, O₃, N₂, SrO, CO
- ii) Millised ained sellest loetelust muudavad vee happeliseks? Kirjuta nende nomenklatuursed nimetused. (2)
- iii) Punktis i) toodud nimistus on neli oksiidi, mille reaktsioon veega annab happe *või* aluse. Kirjuta vastavad reaktsioonivõrrandid. (2)

Ülesanne 2. Keemia valgustab teed (10 p)

20. sajandi alguses kasutati kahest elemendist koosnevat ühendit **A** autolaternates. Aine **A** sisaldab ühte elementi massi järgi 1,67 korda rohkem kui teist elementi. Aine **A** reageerimisel veega (reaktsioon 1) tekib värvitu gaas **B** (molaarmass 26,0 g/mol) ja hüdroksiid **C**. Gaas **B** põleb õhus kollase tahmava leegiga. Seda põlemisreaktsiooni kasutati vanasti autolaternates. **B** põlemist puhtas hapnikus (reaktsioon 2) rakendatakse tänapäeval gaasikeevitusel, kuna leegi temperatuur on väga kõrge (3300 °C). **B** põlemisel hapnikus moodustuv oksiid **D** reageerib hüdroksiidiga **C** (reaktsioon 3) ja annab soola **E** ning oksiidi **F**. Viimane reaktsioon toimub ka näiteks lubimördi kõvastumisel. Sool **E** laguneb kuumutamisel oksiidideks **G** ja **D** (reaktsioon 4). Oksiid **F** reageerib tormiliselt oksiidiga **G** (reaktsioon 5). Gaasi **B** ja kollakasrohkega gaasi **H** vahelises reaktsioonis (reaktsioon 6) moodustub musta värvi lihtaine **I** ja kahest elemendist koosnev gaas **J**. Gaasilise **J** tihedus on 1,4 korda suurem kui **B** tihedus ja vees lahustumisel käitub **J** tugeva happena. Lihtaine **I** reageerib kõrgemal temperatuuril oksiidiga **D** (reaktsioon 7), andes mürgise gaasi **K**. Mürgine gaas **K** on hea redutseerija, mida kasutatakse näiteks raud(III)oksiidist raua saamisel (reaktsioon 8).

- a) Kirjuta ainete **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H**, **J** ja **K** nomenklatuursed nimetused. (4)
- b) Kirjuta reaktsioonide 1–8 võrrandid. (6)

Ülesanne 3. Puhas töö (10 p)

Ränil on mitmeid rakendusi: lihtainena kasutatakse seda näiteks terase ja alumiiniumsulamite valmistamiseks, selle ühendid on aga olulised ehitusmaterjalid. Üks olulisemaid rüni kasutusvaldkondi on pooljuhtelektroonikas, millel põhinevad ka tänapäevased arvutid ja telefonid. Pooljuhid valmistatakse väga kõrge puhtusega ränist. Rüni tootmise esimeses etapis redutseeritakse ränist ning hapnikust koosnevat ühendit söega (reaktsioon 1), mille käigus tekib rüni ja CO. Saadud ebapuhast rüni pannakse kõrgel temperatuuril reageerima elemendi **X** vesinikuühendiga (valemiga **HX**). Põhireaktsiooni (reaktsioon 2) käigus moodustub kolmest elemendist koosnev ühend **A**, milles rüni massiprotsent on 20,74%. Lisaks põhireaktsioonile

toimub räni ja ühendi HX vahel ka teine reaktsioon (reaktsioon 3), mille käigus saadakse kahest elemendist koosnev ühend B, milles räni massiprotsent on 16,53%. A puhastatakse fraktsioneeriva destillatsiooni meetodil ja redutseeritakse seejärel vesinikuga, mille tulemusena saadakse puhas räni (reaktsioon 4).

a) Määra arvutustega ühendi B valem. (2)

b) Kirjuta reaktsioonide 1–4 võrrandid. Kui sa ei suutnud eelmises alapunktis leida õiget elementi X, võid võrrandite kirjutamisel tähistada selle elemendi kui "X". (4)

Saadud puhtast ränist kasvatatakse kristalle, millest toodetakse pooljuhte. Hästi kontrollitavate omadustega pooljuhtseadmete valmistamiseks peab räni olema väga puhas, miljardi räniaatomi kohta võib olla ainult 1 teise elemendi aatom. Tootmisest võeti üks kristall ning sellele tehti puhtusanalüüs. Tabelis on erinevate aatomite massiprotsendid.

Element	Si	Al	Ca	Mn	Mg
Massiprotsent	99,99958%	0,00017%	0,00014%	0,00009%	0,00002%

c) Arvuta räni mooliprotsent ja otsusta, kas seda kristalli peab veel puhastama, et see sobiks pooljuhtseadme valmistamiseks. Räni mooliprotsent näitab, mitu protsenti aatomitest on räni aatomid. (3)

Lisaks ränile kasutatakse pooljuhtide tootmisel ka galliumarseniidi. Üks viis galliumarseniidi tootmiseks on panna reageerima Ga ja As kõrgel temperatuuril. Segu aeglasel jahtumisel tekivad kristallid.

d) Arvuta, mitu kilogrammi galliumarseniidi (GaAs) saab toota 1,00 kg galliumist, eeldusel, et arseeni on reaktsiooniks piisavalt. (1)

Ülesanne 4. Teeme ise vulkaani! (10 p)

Muutusi vulkaanide aktiivsuses ja nende purskeohtu saab hinnata gaaside CO₂ ja SO₂ kontsentratsioonide järgi vulkaani läheduses. Kui magma hakkab maakoos ülespoole liikuma, vabanevad rõhu vähenemisel gaasid vedelast sulamassist. Purske hetkel paiskab gaasitaskutest eralduv gaas laava (magma) laiali. Vulkaani saab lihtsalt kodus järgi teha, kasutades söögisoodat (NaHCO₃) ja äädikat (CH₃COOH vesilahus). Äädikas tuleb kiiresti lisada söögisooda lahusele: siis vabaneb suur kogus süsihappegaasi, mis surub segu kodukootud "vulkaanist" välja. Nõudepesuvahendit ja toiduvärvi lisatakse esialgsesse segusse vahu saamiseks ja "laavale" punase värvuse andmiseks. Teine efektne ja lihtne viis vulkaani jäljendamiseks on ammooniumdikromaadi ((NH₄)₂Cr₂O₇) lagundamine. Selle soola puhul on vajalik ainult esialgne reaktsiooni käivitamine (aine süütamine) ning saadaksegi rohelist tuhka ja tuld purskav "vulkaanike".

a) Kirjuta reaktsioonivõrrand äädikhappe ja söögisooda vahel, mille tulemusel eraldub CO₂. (1)

b) Arvuta, mitu mooli tekib punktis a) kirjeldatud reaktsioonil saadusaineid kokku, kui reaktsiooni käigus moodustub $7,10 \times 10^{22}$ CO₂ molekuli? (1)

c) Kui suure ruumalaga (m³) anuma täidaks punktis b) eraldunud CO₂ normaaltingimustes? (0,5)

Mart segas vulkaani katseks kokku 280,0 cm³ söögisooda vesilahust ($\rho = 1,02$ g/cm³, 2,00% söögisoodat massi järgi), 0,00010 g toiduvärvi ning 20,0 g nõudepesuvahendit, saades 300 cm³ segu. "Purske" saamiseks lisas ta segule 80,0 g äädikat.

d) Arvuta nõudepesuvahendi massiprotsent (%) pärast "purset" saadud segus. Eelda, et kogu söögisooda reageerib ära ning lõplikus segus on mainitud komponendid segunenud ühtlaselt (vahutamise või pritsimise kadusid ei esine). (3,5)

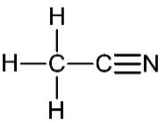
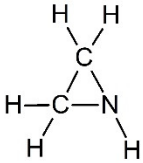
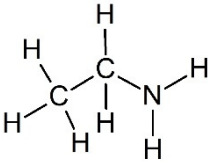
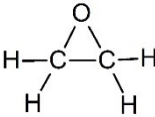
(NH₄)₂Cr₂O₇ lagunemisreaktsioonil on kolm saadust, millest üks on levinuim aine õhus ja teine sisaldab Cr oksüdatsiooniastmes III.

e) i) Määra kõigi elementide oksüdatsiooniastmed ammooniumdikromaadis. (2)

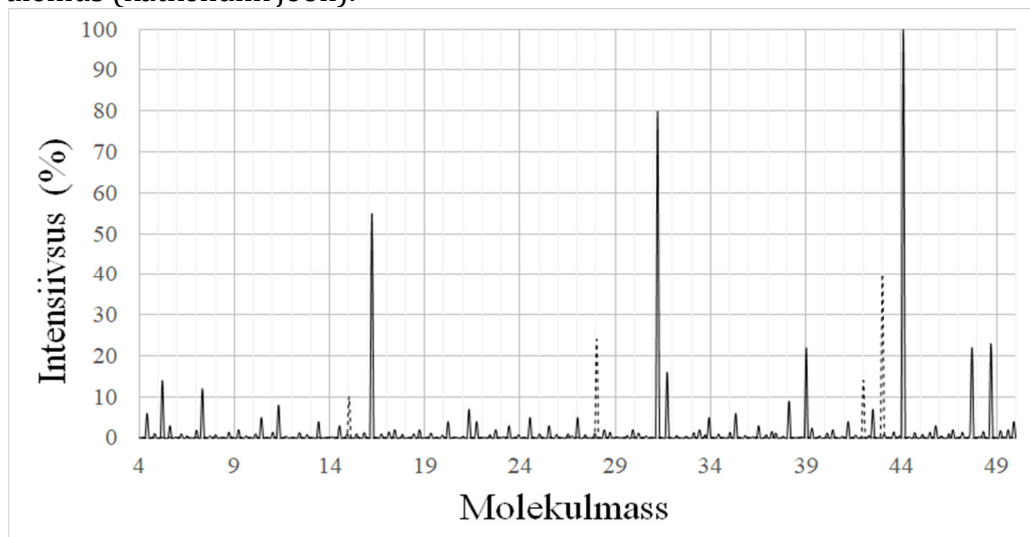
ii) Kirjuta (NH₄)₂Cr₂O₇ lagunemisreaktsiooni võrrand. (2)

Ülesanne 5. Paadiretke mõrvamüsterium (8 p)

Kriminalistid kutsuti kohale õnnetult lõppenud paadiretkele. Mürgitatud oli keemiafirma omanik ning paadis oli peale tema ainult neli firma töötajat. Uurimise käigus leiti iga töötaja asjade seast kahtlane ühend: laborianalüütiku juurest **A**, vanemlaborandi juurest **B**, biokeemiku juurest **C** ja labori juhataja juurest **D**. Ühendite **A–D** struktuurid on toodud tabelis.

			
A	B	C	D

Uurimise käigus analüüsiti mürgitatu verd ning saadi massispekter, mille põhjal saab tuvastada veres leiduvaid aineid. Massispektri signaali (graafikul kujutatud vertikaalse joonena) annab ühelaenguline kation, mis on tekkinud kas elektroni eraldumisel algsest molekulist või algse molekuli lagunemisel. Molekuli lagunemisel tekkinud “tükke” nimetatakse fragmentideks. Joon massispektris näitab seega molekuli või selle fragmendi molekulmassi. Molekulist tekivad fragmendid siis, kui keemiline side (keemilised sidemed) lõhutakse. Massispektri mõõtmisel ei lõhutud mürgi üheski molekulis üle kahe üksiksideme. Leiti, et suurem osa signaale kuuluvad harilikele vere komponentidele (pidev joon), kuid osad signaalid pärinevad ühendist, millega mürgitati ülemus (katkendlik joon).

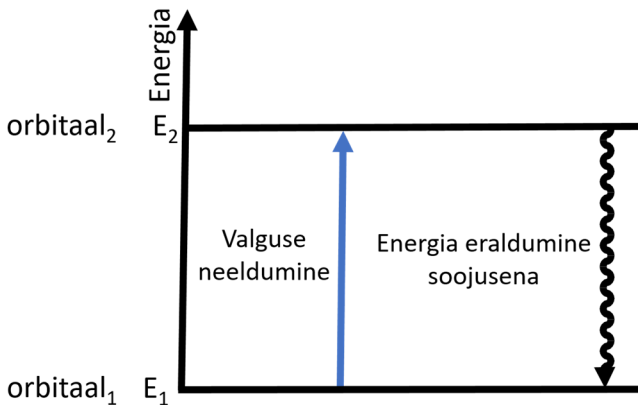


- Kelle käest leiti firma omaniku veres leidunud mürk? Kirjuta põhjenduseks iga massispektrisse signaali andnud mürgi molekulist pärineva katiooni summaarne valem ja valemile vastav molekulmass. (3)
- Mitu korda on mürgist pärinev kõige intensiivsem signaal tugevam mürgist pärinevast kõige nõrgemast signaalist? (1)
- Joonista veel kahe aine struktuurivalemid, mille molekulmass on võrdne mürgiks olnud aine molekulmassiga, kuid mille struktuur ei vasta ainetele **A–D**. (2)
- Milliste molekulmasside juures oleksid mürgile vastavad signaalid massispektris olnud siis, kui mürgi asemel oleks kasutatud sama struktuuriga ühendit, milles iga harilik (kerge) vesinik on asendatud raske vesinikuga? Raske vesiniku aatomituumas on lisaks ühele prootonile ka üks neutron. (2)

Ülesanne 6. Komplekside kirju maailm (20 p)

Paljud metallid annavad erinevate osakestega (ligandidega) ühendeid, milles ligand (anioon või molekul) moodustab oma vaba elektronipaari abil keemilise sideme keskse metalliiooniga (või metalliaatomiga). Ligande ja metalliiooni, mille ümber ligandid paiknevad, nimetatakse kompleksiks. Kompleksid on sageli värvilised.

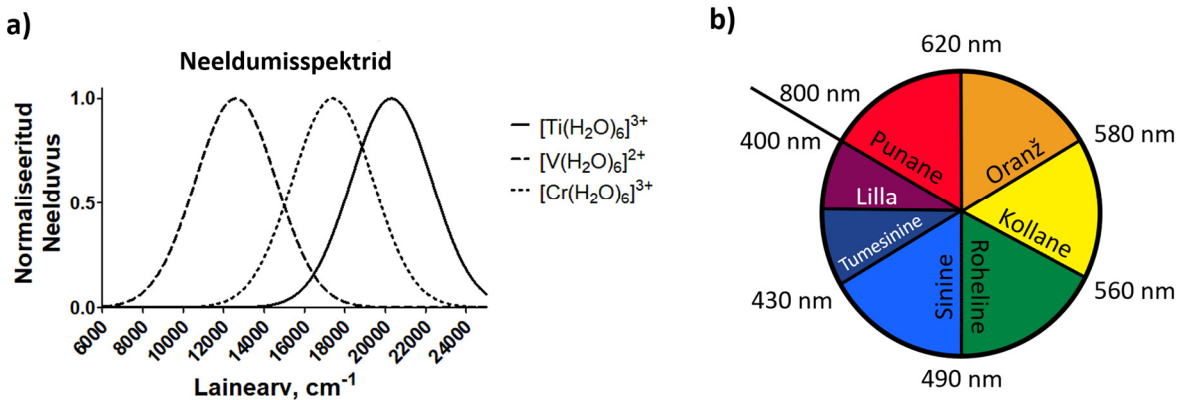
Aine on värviline siis, kui peegeldab ainult teatud värvi valgusi, millest valge valgus koosneb. Värviliste ainete osakesed neelavad ülejäänud valgust. Valguse värvi määrab neelduva valgusosakese ehk footoni energia. Elektron võib aines omada ainult kindlaid energiatasemeid (ehk viibida kindlatel orbitaalidel). Valguse neeldumisel siirdub elektron lühiajaliselt kõrgemale energiatasemele ja aines neeldub energiat (joonis 1). Harilikult muutub värvilises aines neeldunud valgusenergia soojusenergiaks:



Joonis 1. Valgusenergia neeldumine aines ja soojusenergia eraldumine

Nähtavat valgust saab kirjeldada sarnaselt teistele elektromagnetkiirguse liikidele (nt ultraviolettkiirgus ja infrapunakiirgus) nii osakeste voona kui ka lainena, millel on kindel lainepikkus ("laineharjade" vahe). Aines neelduva valguse energiat (E_{valgus}), lainepikkust (λ) ja vastavate energiatasemete vahet ($E_2 - E_1$) seob võrrand $E_{valgus} = \frac{hc}{\lambda} = E_2 - E_1$, milles h on Plancki konstant ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s) ja c on valguse kiirus vaakumis ($3 \cdot 10^8$ m/s).

Joonisel 2a toodud neeldumisspektrid näitavad, millise lainearvuga valgust neelavad mõned kompleksid. x-teljel toodud lainearv on neelduva valguse lainepikkuse pöördväärtus.



Joonis 2. Valguse neeldumine mõnedes kompleksides (vasakul) ja neelduva valguse värvi ning kompleksi värvi seos (paremal)

- a) i) Kas neelduva valguse lainepikkus kasvab, kahaneb või ei muutu, kui valguse lainearv kasvab? (0,5)
- ii) Kas neelduva valguse energia kasvab, kahaneb või ei muutu, kui valguse lainearv kasvab? (0,5)
- iii) Mitu lainepikkust mahub täpselt 1 meetrisse, kui lainet iseloomustab lainearv $50\,000\text{ cm}^{-1}$? (0,5)
- iv) Kas alapunktis a) iii) arvatud lainepikkusega kiirgus on nähtav valgus, ultraviolettkiirgus või infrapunakiirgus? (0,5)

b) Leia arvutustega, millist värvi paistavad *joonisel 2a* toodud komplekside lahused vastu valgust vaadates. Lahuse värvi leidmiseks kasuta *joonisel 2b* toodud värviringi. Vihje: porganditele värvi andvad karotenoidid neelavad väga hästi sinist valgust. (1,5)

Komplekside suhtelisi värvusi on võimalik hinnata spektrokeemilise pingerea alusel, mis järjestab valguse neeldumisega seotud energiatasemeteh vahed ($E_2 - E_1$) kompleksides **kasvamise järjekorras**. Spektrokeemiline pingerida on loodud nii metalliioonide kui ka ligandide jaoks.

Ligandide spektrokeemiline pingerida:

$O_2^{2-} < I^- < Br^- < S^{2-} < Cl^- < N_3^- < F^- < NCO^- < OH^- < H_2O < CH_3CN < NH_3 < NO_2^- < CN^- < CO$

Metalliioonide spektrokeemiline pingerida:

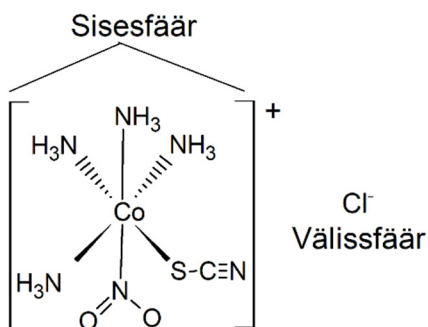
$Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{3+} < V^{3+} < Co^{3+}$

Kord läksid laboris kümnelt purgilt sildid kaduma. Õnneks teati, et ülemise riuli viies purgis on ligandide naatriumsoolad (NaCl, NaCN, NaBr, NaF) ja ammoniaakhüdraat ($NH_3 \cdot H_2O$) ning alumise riuli viies purgis metallide kloriidid (metalliioonid: Mn^{2+} -, Cr^{3+} -, Co^{3+} -, V^{3+} - ja Co^{2+}). Ammoniaakhüdraadi võis ära tunda juba lõhnast, ent ülejäänud purkides olevate ainete identifitseerimiseks lahustati need vees, segati lahused paarikaupa kokku ja mõõdeti saadud kompleksi neeldumisspekter. Kuna aineid ei soovitud raisata, segati kokku vaid mõnede lahuste paarid. Tulemused on toodud järgnevas tabelis. Eelda, et metalliioon reageeris iga lisatud ligandiga lahuses täielikult vastavaks kompleksiks.

Metalliioon \ Ligand	Kompleksi neeldumismaksimum, nm				
	Na-sool 1	$NH_3 \cdot H_2O$	Na-sool 2	Na-sool 3	Na-sool 4
Metalliioon A	769	465			662
Metalliioon B	1333	1243		1736	
Metalliioon C			376		621
Metalliioon D		980			
Metalliioon E		437	296		

c) Tuvasta nii ligandid kui ka metalliioonid. (3,5)

Kompleksühendites eristatakse sisesfääri ja välissfääri. Sisesfäär koosneb keskse metalliiooniga otseselt seotud ligandidest ja kompleksühendi valemis kirjutatakse see nurksulgude sisse. Kompleksühendi välissfääri moodustavad üks või mitu iooni (või lahusti molekuli), mis kirjutatakse nurksulgudest väljapoole. Kompleksühendite ruumilise struktuuri kujutamiseks kasutatakse struktuurivalemite stereosidemeid. Keemilised sidemed, mis suunduvad vaatajast eemale (paberi tasapinna taha), kujutatakse kiilukujulise katkendjoonega, vaataja poole suunduvaid sidemeid aga jämeda kiilukujulise joonega.



Joonis 3. Kompleksühendi $[Co(NH_3)_4NO_2SCN]Cl$ näidisstruktuur

Kompleksühendid võivad moodustada isomeere (isomeeride summaarne valem on sama, kuid struktuur erineb). Koordinaatsioonisfääri isomeeria korral on üks või mitu välissfääri ligandi vahetanud kohad sisesfääriligandidega. Sidemeisomeeria korral on mõni ligandidest seotud keskse metalliiooniga mõne muu aatomi kaudu kui teises sidemeisomeeris. Geomeetrilise isomeeria korral erinevad isomeerid ligandide paiknemise asukoha poolest (üksteise suhtes)

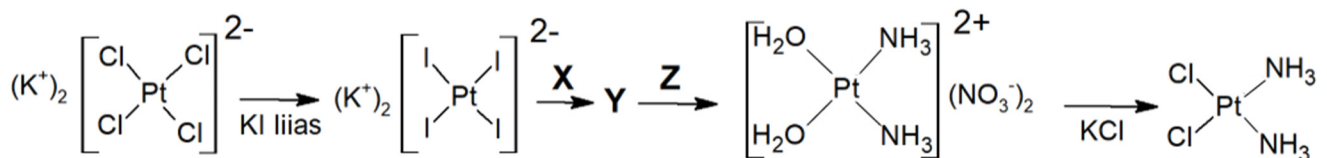
ümber keskse metalliooni. Optilise isomeeria korral on isomeeride sisesfäärid teineteise peegelpildid.

d) Joonista kompleksühendi $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{SCN}]\text{Cl}$ (joonisel 3) igat tüüpi isomeeri kohta üks struktuurivalemi näidis: .

- i)** koordinatsioonisfääri isomeer; (0,5)
- ii)** sidemeisomeer; (0,5)
- iii)** geomeetriline isomeer; (0,5)
- iv)** optiline isomeer. (0,5)

Mõned kompleksühendid leiavad kasutust ravimitena. Üks tuntumaid näiteid on *cisplatin*, mida kasutatakse vähi raviks. Samas selle *trans*-isomeeril *transplatinil* ei ole raviomadusi. Seega on õige isomeeri saamine aine sünteesil määrava tähtsusega. *Cisplatin* on tasapinnaline ühend, kusjuures ligandid asuvad kujuteldava ruudu nurkades ning Pt ise ruudu keskel. *Cis*- ja *trans*-isomeerid erinevad selle poolest, et *trans*-isomeeris asuvad Cl⁻-ioonid ruudu vastasnurkades, kuid *cis*-isomeeris asuvad need üksteisega kõrvuti asuvates nurkades. Järgneval reaktsiooniskeemil on näidatud *cisplatin*i süntees. Aine **Z** on sool, milles sisaldub peale hapniku ja lämmastiku 63,50% tundmatut metalli.

e) Tuvasta reaktsiooniskeemil ained **X**, **Y** ja **Z**. (1,5)



Moodustuva *cisplatin*i puhtust saab kiiresti hinnata Kurnakovi testiga. $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ annab kuumas vesilahuses võimaliku *trans*-isomeeri lisandiga valge rasklahustuva sademe **S** (18,58% lämmastikku), ent *cisplatin* ise moodustab sellega kollase hästilahustuva kompleksühendi **L** (19,65% lämmastikku).

f) Näita arvutustega, millised on kompleksühendite **S** ja **L** summaarsed ehk brutovalemid. (2)
Siirdemetalli **A** kompleksühendid on tööstuslikult olulised kemikaalid, mida kasutatakse nii väetisena, terase karastamisel kui ka orgaanilises sünteesis oksüdeerijana. **A** reageerimisel vesinikkloriidhappega tekib **B** (reaktsioon 1) ning õhust kergem gaas. Ainete **B**, **C** ja **D** (kustutatud lubi) vesilahuste kokku segamisel (reaktsioon 2) moodustub kompleksühend **E** ning vesinikkloriidhape. **C** on kolmest aatomist koosneva molekuliga mürgine lenduv vedelik, mille aurude tihedus on 93% kuiva õhu tihedusest. Ühegi elemendi oksüdatsiooniaste reaktsiooni 2 käigus ei muutu, igat **A**iooni ümbritsevad ühendi **E** sisesfääris kuus ainet **C** pärinevat ühelaengulist ligandi ning **E** on kristallhüdraat, mis sisaldab 11 veemolekuli. Kui **E** lahusele lisatakse kahest elemendist koosnevat soola **F** (soolas **B** on massi järgi 1,176 korda rohkem Cl kui soolas **F**), tekib **G** (reaktsioon 3). **G** on komplekssool, mille välissfääris leidub kaks erinevat katiooni moolsuhtes 2:1, kusjuures katioonide elemendid paiknevad perioodilisustabelis järjestikku. Ainele **G** omakorda aine **H** lisamisel moodustub kompleksühend **I** ning karbonaatne sade (reaktsioon 4). Kompleksühendi **I** välissfääris on ainult ühe elemendi ioonid. Kompleksühendite **E**, **G** ja **I** sisesfäärid on identsed. **I** lahusest kloori läbijuhtimisel saadakse **J**, milles on **A** oksüdatsiooniaste ühe võrra kõrgem kui ühendis **I** (reaktsioon 5). **I** ja **J** koosnevad samast neljast elemendist.

- g) i)** Kirjuta ainete **A**–**J** valemid; (5)
- ii)** kirjuta reaktsioonide 1–5 võrrandid. (2,5)