

2019/2020. õa keemiaolümpiaadi piirkonnavooru ülesanded
10. klass

Ülesanne 1. Raketikütus (12 p)

Järgnevas loetelus on toodud mõned raketikütusena kasutatavad redutseerijad ja raketikütuse oksüdeerijad: ClF₅, N₂H₄, H₂O₂, C₄H₆, OF₂, H₂.

- a) Määra kõigi elementide oksüdatsiooniaste eelnevalt toodud ühendites. (3)
NB! Kui elemendi aatomitel on ühendis mitu oksüdatsiooniastet, kirjuta välja ainult elemendi keskmine oksüdatsiooniaste.
- b) Millised loetelus toodud ühenditest on raketikütusena kasutatavad redutseerijad? (1,5)
Toodud oksüdeerijate ja redutseerijate vaheliste reaktsioonide käigus võivad tekkida järgmised saadusained: N₂, H₂O, CO₂, CF₄, HCl, HF.
- c) Kirjuta saadusainete loetelust välja: **i)** oma molekulide vahel vesiniksidemeid andva(te) aine(te) valem(id); **ii)** kõige polaarsete keemilise sidemega aine valem; **iii)** mittepolaarse(te) aine(te) valem(id); **iv)** kahe kõige väiksema vesilahustuvusega aine valem; **v)** aine valem (v.a vesi), mis seguneb veega igas vahekorras. (4,5)
- d) Arvuta puhta vee ($\rho = 0,998 \text{ g/cm}^3$) molaarne kontsentratsioon. (1)
- e) Tasakaalusta raketikütuste oksüdeerumise võrrandid:
i) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{ClF}_5 \rightarrow \text{N}_2 + \text{HCl} + \text{HF}$;
ii) $\text{OF}_2 + \text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HF} + \text{CF}_4$ (2)

Ülesanne 2. Kloori tootmisest kasutamiseni (9 p)

Kloor on üks suurima toodanguga mittemetallilisi elemente (nii lihtainena kui ühenditena). Tööstuslikult saadakse kloori peamiselt NaCl vesilahuse elektrolüüsil. 2018. aastal tarbiti maailmas kokku u 26672 TW·h energiat. Samal aastal toodeti 6,5·10⁷ tonni Cl₂.

- a) Kirjuta NaCl-i vesilahuse elektrolüüsil katoodil ja anoodil toimuvate poolreaktsioonide ja summaarselt toimuva reaktsiooni võrrandid. (1,5)
- b) Kasutades Faraday valemit ($It = nzF$) ja ideaalgaasi olekuvõrrandit ($pV = nRT$), arvuta, mitu tundi kulub 1,0 m³ Cl₂ tootmiseks voolutugevusel 40 A (25 °C, 1 atm, $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 0,08206 \text{ dm}^3\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $F = 96486 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$, 1 C = 1 A·s). (2,5)
- c) Arvuta, mitu protsenti maailma aastasest energiakasutusest moodustab kloori tootmine. Kloori tootmisel kasutatakse keskmist pinget $U = 3,5 \text{ V}$ ning kehtivad järgmised seosed: energia $E = UIt$, ning 1 TW·h = 3,6·10¹⁵ J, 1 V = 1 J·C⁻¹. (2,5)
- Kloori kasutatakse tihti vee desinfitseerimiseks ning bakterite hävitamiseks veekogudes, kuna tugeva oksüdeerijana suudab see oksüdeerida mitmeid orgaanilisi ühendeid. Maailma terviseorganisatsiooni (WHO) soovitude järgi võib 1 dm³ vee puhastamiseks kasutada keskmiselt 2,5 mg kloori.
- d) Kirjuta kloori ja vee vahelise reaktsiooni võrrand. (1)
- e) Arvuta, mitu kuupmeetrit vett saab puhastada 1,0 m³ Cl₂-ga (25 °C; 1 atm)? (1,5)

Ülesanne 3. Asendamatu magneesium (10 p)

1618. aasta suvise põua ajal leidis Inglismaal Epsomi linnas põllumees vett täis kaevu, millest püüdis oma kariloomadele juua anda. Kariloomad aga keeldusid joomast, sest veel oli mõru maitse. Hiljem selgus, et sellel veel on tervendavad omadused. Vee teeb eriliseks selles lahustunud sool, mida nimetatakse linna järgi epsomiidiks või mõrusoolaks. Antud kolmest elemendist koosnev sool esineb hüdraadina, milles magneesiumi massiprotsent on 9,859%, väävli massiprotsent 13,01% ning hapniku massiprotsent 71,41%.

- a) Leia arvutuste abil mõrusoola brutovalem. (3)
- Magneesium on inimorganismis tähtis bioelement, kuna osaleb nii närviimpulsi ülekandes, lihaste kontraktsioonis, valkude biosünteesis, skeleti moodustamises kui ka südame töös. Täiskasvanud naine vajab päevas 320 mg magneesiumit, mille võiks saada toidust. Melissa sõi

lõunaks 110 g keedetud pruuni riisi, 134 g küpsetatud lõhet, 50 g keedetud brokkolit ning magustoiduks ühe keskmise suurusega banaani. Nendes toiduainetes on magneesiumisisaldus vastavalt 0,44 mg/g, 0,31 mg/g, 0,34 mg/g ning söödud banaanis oli 32 mg magneesiumit. Inimene omastab keskmiselt kolmandiku toidus sisaldunud magneesiumist.

b) Arvuta mitu protsenti soovituslikust päevasest magneesiumikogusest omastas Melissa lõunasöögist. (1)

Melissa otsustas, et suurendab oma magneesiumitarbimist mineraalvee joomisega. Kuna veepudelil olid aga kõigi selles leiduvate ionide sisaldused antud vahemikena, palus ta oma laborandist sõbral määrata vee täpne koostis.

Sõber viiski läbi analüüsi, mille käigus määras ta nii iga iooni sisalduse (toodud kõrvalolevas tabelis) kui ka mineraalvee üldises soolasisalduse (952 mg/l). Kahjuks jäid tal aga tehniliste probleemide tõttu mõõtmata Mg^{2+} - ja HCO_3^- -ioonide sisaldused.

Ioon	Sisaldus (mg/l)
SO_4^{2-}	402
Cl^-	49,4
HCO_3^-	?
Mg^{2+}	?
Na^+	31,2
Ca^{2+}	164

Õnneks oli laborandil hästi meeles, et lahuses peab kehtima laengubilanss: ionide negatiivsete ja positiivsete laengute summa peab olema võrdne.

c) Avalda laengubilansi abil HCO_3^- ainehulk $n(HCO_3^-)$ liitris mineraalvees Mg^{2+} ainehulga $n(Mg^{2+})$ kaudu. (2,5)

d) Arvuta Mg^{2+} - ja HCO_3^- -ioonide sisaldused selles mineraalvees. (3,5)

Ülesanne 4. Internetipettus (11 p)

Alates 1866. aastast valmistatakse USAs viiesendiseid münthe "nickel" vase ja nikli sulamist $Cu_{75}Ni_{25}$ (numbrid tähistavad massiprotsente). Viimaste aastakümnete jooksul on aga nikli hind tõusnud, mistõttu otsustas USA mündikoda mündide valmistamiseks katsetada väiksema niklisisaldusega sulameid.

Numismaatikahuviline keemik Nick ostis internetist väidetavalt 2014. aastal USA mündikoja poolt valmistatud katsemündi. Münt nägi välja täpselt nagu tavaline viiesendine, aga peaks olema tehtud sulamist $Cu_{77}Ni_{23}$. Mündi ehtsuse kontrollimiseks otsustas Nick määrata selles kompleksonomeetrilisel tiitrimisel metallide sisalduse. Selleks lõi ta mündist väikese tüki (0,2020 g), mille "lahustas" lahjendatud lämmastikhappes. Reaktsiooni, mille käigus eraldus NO, lõppedes kandis ta tekkinud lahuse kvantitatiivselt üle 100,00 cm³ mõõtekolbi ja täitis kolvi veega margini. Seejärel mõõtis ta koonilisse kolbi analüüsiks 10,00 cm³ saadud lahust ja lisas sellele vett ning puhverlahust, et tiitrimise vältel püsiks pH muutumatuna. Titrandina kasutas Nick etüleendiamiintetraatsetaadi (EDTA) vesilahust, mille valmistamiseks kaalus ta 1,1998 g $Na_2EDTA \cdot H_2O$ ($M = 372,24$ g/mol) ja lahustas selle vees selliselt, et lahuse lõppruumala oli täpselt 100,00 cm³. Tiitrimisel reageerib EDTA metallikatioonidega suhtes 1:1. Tiitrimiseks kulus Nickil keskmiselt 10,06 cm³ titranti.

a) Kirjuta mõlema sulami koostismetalli reageerimist lahjendatud lämmastikhappes kirjeldava võrrandi üldkuju, tähistades reageerivat metalli kui "M". (1,5)

b) Kirjuta vase ja kontsentreeritud lämmastikhappe vahel toimuva reaktsiooni võrrand, teades, et siis moodustub lämmastiku oksiid, milles lämmastiku oksüdatsiooniaste on kahe võrra suurem kui NOs. (1)

c) Näita arvutustega, et Nick langes internetipettuse ohvriks ja oli ostnud tavalise mündi, mis oli tehtud sulamist $Cu_{75}Ni_{25}$. Eelda, et sulamis teisi lisandeid pole ning kõik protsessid toimuvad kadudeta. (2)

Nick otsustas, et valmistab ise unikaalse mündi, mille koostis oleks $Cu_{77}Ni_{23}$, sadestades ühele originaalmündile ($Cu_{75}Ni_{25}$) elektrokeemiliselt vaske ($\rho = 8,96$ g/cm³). Et valmistatud münti ei oleks võimalik USA mündikoja poolt valmistatavatest viiesendistest mündidest massi järgi eristada, lihvis ta esmalt originaalmünti ühtlaselt õhemaks (mündi diameeter lihvimise käigus ei muutunud) ning alles seejärel sadestas sellele vaske. USA viiesendiste standardmass on 5,000 g, diameeter 21,21 mm ja paksus 1,950 mm.

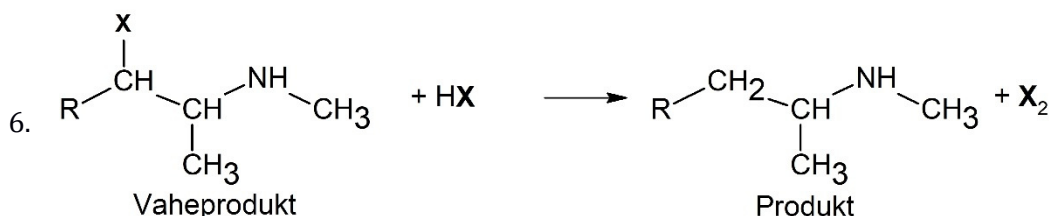
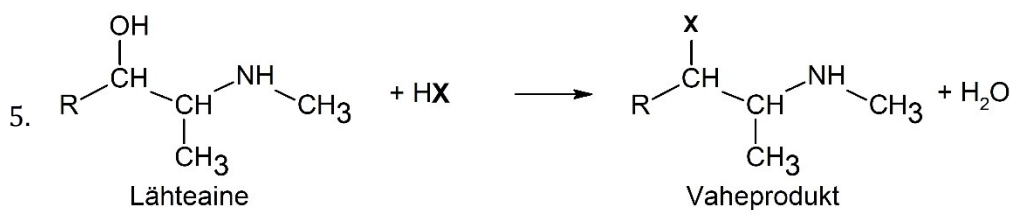
- d) Arvuta Nicki valmistatud mündi diameeter ja paksus, eeldusel, et vask sadenes mündile ühtlaselt. (6,5)

5. Krüpteeritud sünteesiprotokoll (8 p)

Aasta on 2059 ja Pärtel töötab töeministeeriumis, kus tema ülesandeks on tsenseerida teaduslikke eksperimente. Pärtli arvates tuleks eksperimentid ohtlikkuse tõttu üldse ära keelata, kuid kuna mõni inimene veel arvab, et teadust on natuke ikka vaja ka, siis piirdub Pärtel esialgu vaid eksperimentide krüpteerimisega. Järgnevalt on toodud ühe aine sünteesiprotokoll, mis on Pärtli töölaualt läbi käinud

Vesilahusesse lisati mustjashall lihtaine X_2 , millele on omane sublimeerumine, ja tumepunase värvusega lihtaine Y , mida kasutatakse tikukarbi süütepinnas. X_2 ja Y reageerisid ning moodustasid erineva koostisega ühendid A ja B (reaktsioonid 1, 2). Elementide oksüdatsiooniaste ei muutunud A ja B hüdrolyüsi käigus, mille produktideks olid vastavad happed – HX , H_3YO_3 ja H_3YO_4 (reaktsioonid 3, 4). Sünteesi lähteainest tekkis nukleofiilse asendusreaktsiooni käigus, kus hüdroksüülrühm asendus rühmaga $-X$, vaheprodukt (reaktsioon 5). Tekkinud vaheprodukt redutseerus happe HX toimel, mille käigus tekkis soovitud sünteesiprodukt ja eraldus X_2 (reaktsioon 6).

1. $X_2 + Y \rightarrow A$
2. $X_2 + Y \rightarrow B$
3. $A + H_2O \rightarrow HX + H_3YO_3$
4. $B + H_2O \rightarrow HX + H_3YO_4$



- a) Kirjuta lihtainete X_2 ja Y ning ühendite A ja B valemid. (2)

- b) Tasakaalusta reaktsioonivõrrandid 1–4. (2)

Produkti puhtust kontrollides avastati, et lisaks soovitud produktile, tekib ka üks kaksiksidemega kõrvalprodukt, mille teke on põhjustatud asjaolust, et nukleofiilse asendusreaktsiooniga konkureerib elimineerimisreaktsioon. Elimineerimisreaktsiooni käigus eemaldatakse selles ühendis naabersüsinike juurest hüdroksüülrühm ja vesinik ning nende süsinike vahele moodustub kaksiksida.

- c) Kirjuta lähteainega toimuva elimineerimisreaktsiooni võrrand, eeldusel, et $-R$ on inertne asendusrühm. Kasuta struktuurivalemit, kus märgi rühm $-R$ sarnaselt näidiseks toodud skeemile. (1)

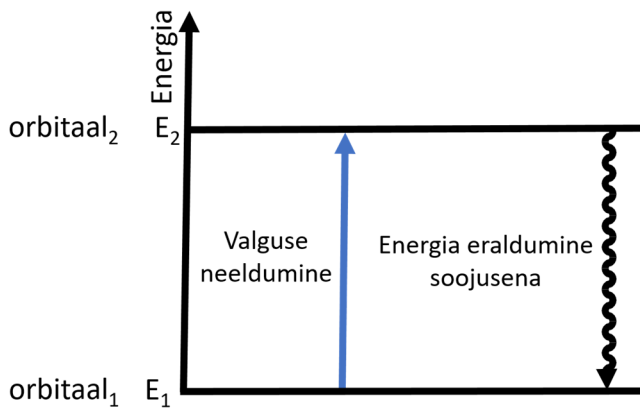
- d) Arvuta süsinikust ja vesinikust koosneva rühma $-R$ valem, kui produkt sisaldab tervikuna 80,48% süsinikku ja vesiniku aatomite arv on produktis 1,5 korda suurem kui süsiniku aatomite arv. (3)

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.

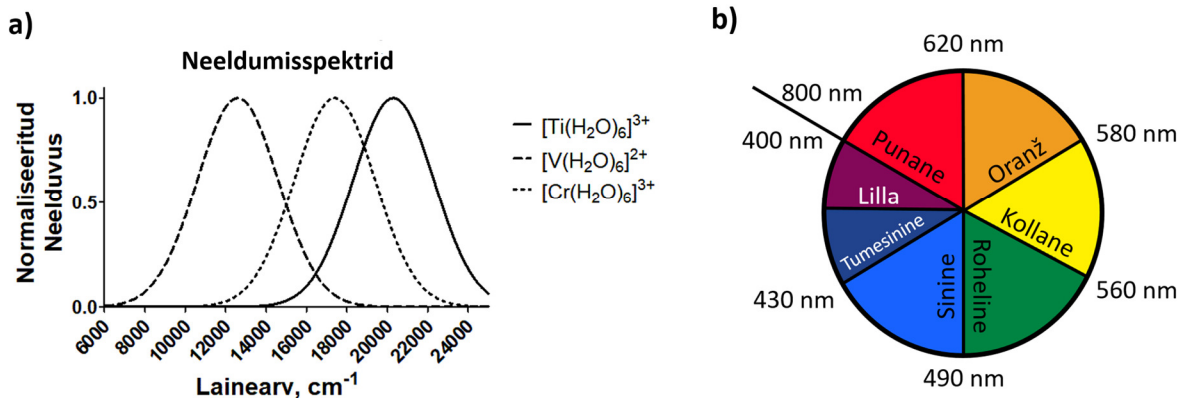
Aine on värviline siis, kui peegeldab ainult teatud värvi valgusi, millest valge valgus koosneb. Värviliste ainete osakesed neelavad ülejäänud valgust. Valguse värvi määrab neelduva valgusosakese ehk footoni energia. Elektron võib aines omada ainult kindlaid energiatasemeid (ehk viibida kindlatel orbitaalidel). 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 $E_{\text{valgus}} = \frac{hc}{\lambda} = E_2 - E_1$, 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) arvutatud 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: *porgandite* värvi andvad karotenoidid neelavad väga hästi sinist valgust. (1,5)

Komplekside suhtelisi värvusi on võimalik hinnata spektrokeemilise pingerea alusel, mis järjestab valguse neeldumisega seotud energiatasemete 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:

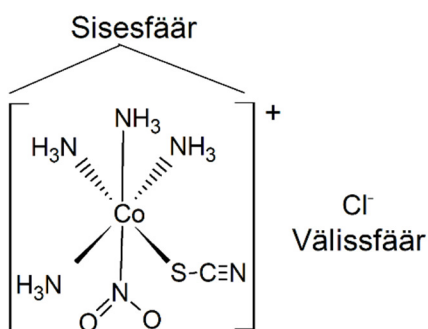
$Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{3+} < V^{3+} < Co^{3+}$

Kord läksid laboris kümnelt purgilt sildid kaduma. Õnneks teati, et ülemise riiuli viies purgis on ligandide naatriumsoolad (NaCl, NaCN, NaBr, NaF) ja ammoniaakhüdraat ($NH_3 \cdot H_2O$) ning alumise riiuli 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 struktuurivalemites 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

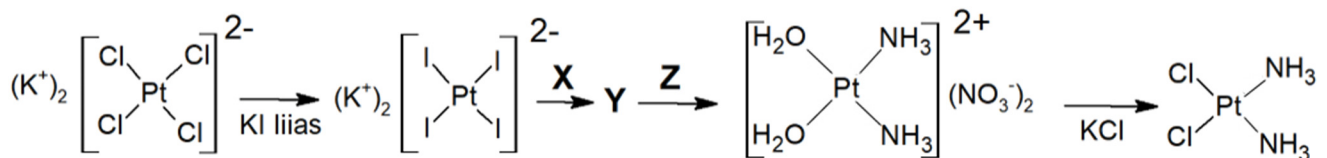
isomeeria korral erinevad isomeerid ligandide paiknemise asukoha poolest (üksteise suhtes) ümber keskse metalliooni. Optilise isomeeria korral on isomeeride sisesfäärid teineteise peegelpildid.

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)** koordinatsioonifääri isomeer; (0,5)
- ii)** sidemeisomeer; (0,5)
- iii)** geomeetiline 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 ainetest **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)