

2020/2021. õa keemiaolümpiaadi piirkonnavooru ülesanded
10. klass

Ülesanne 1. Test (11 p)

a) Määra **rasvases kirjas** kirjutatud elemendi oksüdatsiooniaste (o.a) vastavas ühendis. (2)

Elemendi o.a				
Ühendi valem	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	$\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$	NH_4I_3

b) i) Tõmba joon alla ainetele, mille lisamisel vette muutub selle pH.



Kui märgid aine, mille puhul pH ei muutu, kaotad punkte. (2)

ii) Millis(t)e alapunktis **i)** märgitud aine(te) lisamisel vette tekib aluseline keskkond? (1)

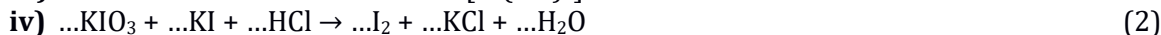
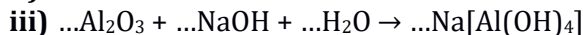
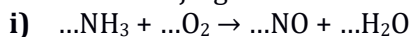
c) Järjesta mõlemas seerias toodud ained keemistemperatuuri kasvu suunas. Põhjenda kummaski seerias toodud ühendite keemistemperatuuride muutust, lähtudes ainetes esinevatest molekulidevahelistest jõududest/sidemetest ja nende tugevustest.

i) Cl_2 , F_2 , Br_2

ii) H_2O , H_2S , NH_3 (2)

d) Arvuta 0,90% NaOH lahuse **i)** molaarne kontsentratsioon ($\rho(\text{lahus}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ja **ii)** pH. (2)

e) Tasakaalusta järgmised reaktsioonivõrrandid:



Ülesanne 2. Lubjakivi kaltsiumisisalduse määramine (10 p)

Kvartsi (SiO_2) lisandiga lubjakivi (CaCO_3) kaltsiumisisalduse määramiseks kasutati sadestusmeetodit. Selleks lisati 128,1 g lubjakivile vesinikkloriidhapet, kuni kogu selles sisalduv kaltsiumkarbonaat oli reageerinud. Seejärel filtreeriti saadud segu, eraldamaks sellest reageerimata jäänud tahke SiO_2 . Pärast seda lahjendati filtraati destilleeritud veega ning lisati sellele sadestava reagentina ühe orgaanilise happe soola. Antud soola anioon sisaldab ainult kahe elemendi aatomeid ja selle reageerimisel kaltsiumioonidega tekib vees mittelahustuv sool **X**. Soolas **X** on kaltsiumi, süsiniku ja hapniku massiprotsendilised sisaldused vastavalt: $w_{\text{Ca}} = 31,29\%$, $w_{\text{C}} = 18,75\%$ ning $w_{\text{O}} = 49,96\%$. Ühend **X** on hügrokoopne, mistõttu moodustab see vee juuresolekul kiiresti vastava hüdraadi **Y** ($w_{\text{O}} = 54,75\%$).

a) Leia arvutuste abil soola **X** brutovalem (summaarne valem). (2)

b) Määra arvutustega hüdraadi **Y** brutovalem. (2)

Seejärel ühendeid **X** ja **Y** sisaldav tekkinud sade kuivatati ja kaaluti, mille tulemusena saadi kuiva sademe massiks 161,15 g. Kaltsiumisisalduse määramiseks kuumutati kuivatatud sadet 773 K juures rõhul 101,325 kPa. Kuumutamisel eraldus 94,50 dm³ veeauru ja süsinikmonooksiidi segu ning tekkis 122,11 g CaCO_3 . *Eelda, et kehtib ideaalgaasi olekuvõrrand: $pV = nRT$ ning $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$*

c) Leia kuumutamisel eraldunud gaaside segu moolide arv. (1)

d) Arvuta soola **X** ja hüdraadi **Y** moolide arv kuivatatud sademes. *Eelda, et kuumutamisel eraldunud veeaur pärines ainult hüdraadist **Y**.* (2)

e) Arvuta uuritava lubjakivi kaltsiumisisaldus (massiprotsentides). (2)

f) Arvuta, mitu tonni analüüsitud lubjakivi tuleks kaevandada, et toota täpselt üks tonn kustutamata lupja (CaO). *Eelda, et protsessis kadusid ei esine.* (1)

Ülesanne 3. Halogeenide ühendid (12 p)

A on normaaltingimustes rohekaskollane gaasiline lihtaine, mille reaktsioonis vesinikuga moodustub ühend **B** (reaktsioon 1). Nii **A** kui ka **B** reageerivad NaOH vesilahusega. **A** reageerimisel NaOH-ga madalatel temperatuuridel tekivad ühendid **C** ja **D** ning vesi (reaktsioon

2). Kõrgetel temperatuuridel laguneb aga **D** ühenditeks **E** ja **C** (reaktsioon 3). **B** reaktsioonis NaOH-ga tekivad **C** ja vesi. Ühend **E** on värvitu ja hügrokoopne kristalne aine, milles hapniku massiprotsendiline sisaldus on $w_0 = 45,09\%$. **E** redutseerimisel SO₂-ga (reaktsioon 4) moodustub Na₂SO₄ ning oksiid **F** ($w_0 = 47,44\%$). **F** on tugev oksüdeerija, mida kasutatakse nt tselluloosi ja paberi pleegitamiseks ning joogi- ja tehnoloogilise vee puhastamiseks. Üle 90% **E** kogutoodangust kulubki **F**-i tootmiseks. Kõrgel temperatuuril ühend **E** laguneb eksotermiliselt ning selle tulemusena tekib **C** ja vabaneb hapnik. Antud reaktsiooni katalüüsivad siirdemetallioksiidid. **E** kuumutamisel ilma katalüsaatori lisandita tekivad selle lagunemisel (reaktsioon 5) aga ühendid **C** ja **G** ($w_0 = 52,27\%$). **G** on vees hästilahustuv kristalne aine.

- a) Tuvasta ühendid **A–G** ning anna neile nimetused. (7)
 b) Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonivõrrandid 1–5. (5)

Ülesanne 4. Vesinikuenergeetika (9 p)

Vesinikus nähakse lahendust mitmetele praegustele energeetikavaldkonna probleemidele. Üks võimalus energia salvestamiseks vesinikku on vee elektrolüüs.

- a) Kirjuta NaOH vesilahuse elektrolüüsil anoodil ja katoodil toimuvate poolreaktsioonide ning summaarselt toimuva reaktsiooni tasakaalustatud võrrandid. (2)

Ühes tööstuslikus vee elektrolüüsi seadmes ehk elektrolüüseris, mis töötab kasuteguriga 81%, on vesiniku tootmiskiirus 10 kg·h⁻¹.

- b) Arvuta, kui suur peab olema selles elektrolüüseris kasutatav voolutugevus. (2)
 ($F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ja $1 \text{ C} = 1 \text{ A}\cdot\text{s}$)

- c) Arvuta, mitu kW·h elektrienergiat kulub 10 kg vesiniku tootmiseks, kui elektrolüüseris kasutatakse keskmist pinget 1,6 V. ($1 \text{ W} = 1 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1} = 1 \text{ V}\cdot\text{A}$) (1)

Vesiniku tootmine vee elektrolüüsil on kasumlik ainult odava elektrienergia kasutamisel.

- d) Hinda vesiniku tootmise majanduslikku kasumlikkust, arvutades 1,0 kg vesiniku müügist saadava summa ja selle koguse vesiniku tootmiseks kasutatud elektrienergia maksumuse vahe. Keskmise 1,0 kW·h elektrienergia hind on 0,060 € ning 1,0 kg vesiniku hind on 3,0 €. (1)

Tulenevalt vesiniku väikesest tihedusest normaaltingimustes, hoiustatakse seda hoopis suure rõhu all gaasina, veeldatuna, salvestatuna metallihüdriididesse või poorsetesse materjalidesse. Vedelas olekus on vesiniku tihedus 70,9 g·dm⁻³ (20 K juures).

- e) Arvuta, mitu korda on veeldatud vesiniku ruumala väiksem 121300 Pa ja 30 °C juures oleva gaasilise vesiniku ruumalast. Eelda, et gaasilise vesiniku korral kehtib ideaalgaasi olekuvõrrand: $pV = nRT$, kus $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. (2)

Vesiniku veeldamine on majanduslikult kulukas ning vesiniku hoiustamine nõuab spetsiaalset tehnoloogiat, mistõttu toimub teaduses pidev arendustöö just alternatiivsete hoiustamismeetodite loomiseks.

- f) Lõpeta ja tasakaalusta magneesiumhüdriidist vesiniku saamist kirjeldava reaktsiooni võrrand: $\dots\text{MgH}_2 + \dots\text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots + \dots$ (1)

Ülesanne 5. Tundmatu sulam (8 p)

Pliist ja metallist **M** koosneva sulami tükk saadeti koostismetallide täpse sisalduse määramiseks kvaliteedikontrolli laborisse. Laborant võttis tükist analüüsiks proovi ($m_{\text{proov}} = 0,4024 \text{ g}$) ja kuumutas seda kontsentreeritud vesinikkloriid- ja lämmastikhappe segus, kuni kogu sulam oli täielikult reageerinud. Toimunud reaktsioonide käigus oksüdeerusid sulami metallid ning tekkisid Pb(II) ja **M**(IV) ühendid, millest mõned sadenesid segu jahutamisel. Seejärel lisas laborant segule liias e ülehulgas 25,00 cm³ 0,2000 M etüleendiamiintetraatsetaadi (EDTA) naatriumisoola vesilahust. EDTA reageeris kõigi Pb(II) ja **M**(IV) osakestega nii lahuses kui ka sademes, mille tulemusena tekkisid vees lahustuvad ühendid. Lisaks jäi lahusesse alles liias olnud reageerimata EDTA. Laborant kandis lahuse kvantitatiivselt üle 250,0 cm³ mõõtekolbi, täitis kolvi destilleeritud veega märgini ja segas kolvi sisu. Seejärel mõõtis ta tiitrimiskolbi analüüsiks 25,00 cm³ saadud lahust ja lisas sellele indikaatori ning puhverlahuse, et tiitrimise vältel püsiks pH muutumatuna. Titrandid kasutas ta plii(II)nitraadi vesilahust, mille valmistamiseks kaalus ta 0,3319 g Pb(NO₃)₂ ja lahustas selle vees nii, et lahuse

lõppruumala oli täpselt 100,00 cm³. Tiitrimise käigus reageeris varem lahusesse *liias* lisatud EDTA titrandis olevate Pb²⁺-ioonidega. Tiitrimiseks kulus 24,12 cm³ titranti. Määramaks eraldi kummagi metalli sisalduse sulamis, viis laborant läbi veel teise tiitrimise. Ta lisas eelmise tiitrimise lõpus saadud lahusele NaF-i, mille käigus vabanes kogu varasemalt metalliga **M** seotud EDTA. Vabanenud EDTA-d tiitris ta taaskord sama titrandiga, mida kulus sel korral 14,98 cm³.

NB! EDTA reageeris kõigi ülesandes toodud metalliioonidega suhtes 1:1.

a) Lõpeta ja tasakaalusta metalli **M** ja kontsentreeritud lämmastikhappe vahelise reaktsiooni võrrand, teades, et tekkivas lämmastiku oksiidis on lämmastiku oksüdatsiooniaste IV:



b) Arvuta titrandi (Pb(NO₃)₂ vesilahus) kontsentratsioon (M). (1)

c) Arvuta proovis sisaldunud Pb ja metalli **M** i) summaarne moolide arv ning ii) mõlema metalli moolide arvud eraldi. (4)

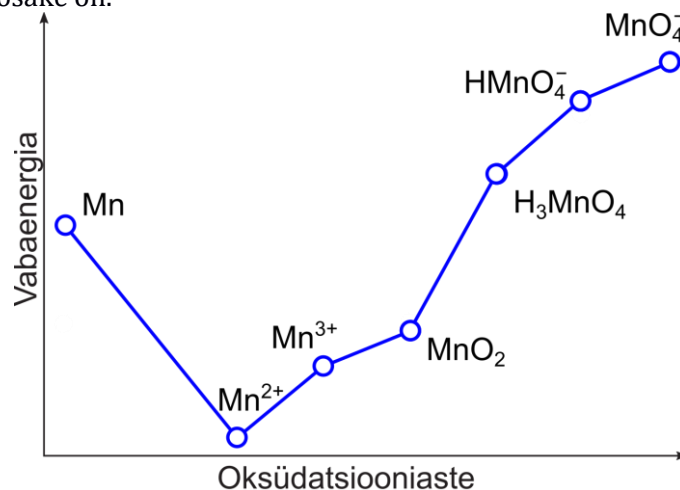
d) Arvuta Pb ja metalli **M** massiprotsendilised sisaldused sulamis. (1)

e) Tuvasta arvutustega metall **M**. (1)

Ülesanne 6. Mangaani ja reeniümi keemia (20 p)

I osa – Mangaan

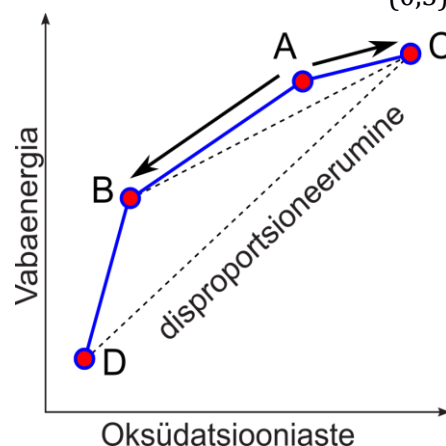
Elementi redoksomaduste kirjeldamiseks saab kasutada Frosti diagrammi, mis iseloomustab erinevates oksüdatsiooniastmetes elementi sisaldavate osakeste stabiilsust. Mida madalam on vastavas oksüdatsiooniastmes (o.a, x-teljel) elementi sisaldava osakese vabaenergia (y-teljel), seda stabiilsem see osake on.



a) Tuvasta mangaani ja selle ühendeid kirjeldava Frosti diagrammi abil mangaani stabiilseim oksüdatsiooniaste vesilahuses. (0,5)

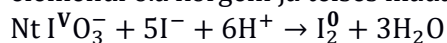
Kasutades Frosti diagrammi, on võimalik ennustada, kuidas elemendi o.a võib reaktsioonides muutuda. *Disproportsioneerumine* on redoksreaktsioon, kus sama element üheaegselt nii oksüdeerub kui ka redutseerub ehk reaktsiooni käigus moodustub lähteainest kaks saadust, millest ühes on vaadeldava elemendi o.a kõrgem ja teises madalam kui lähteaines. Nt $\text{S}_2^{\text{II}}\text{O}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{S}^0 + \text{HS}^{\text{IV}}\text{O}_3^-$

Kui diagrammil paikneb mingi osake kahte osakest ühendavast sirgest kõrgemal, siis see osake disproportsioneerub ja moodustuvad need kaks sirgel paiknevat osakest (vt kõrvalolevat joonist). Nt joonisel võib ühend **A** *disproportsioneeruda* **B**-ks ja **C**-ks või **D**-ks ja **C**-ks.

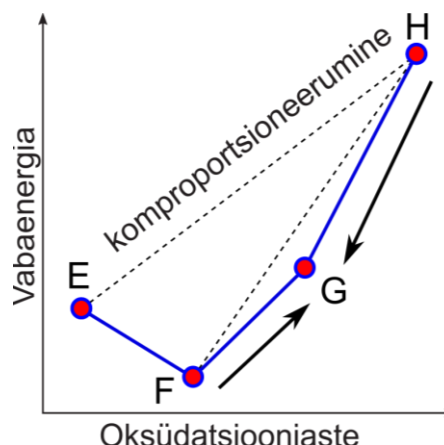


b) Kirjuta kõikide mangaani sisaldavate osakeste valemid, mis Frosti diagrammi järgi disproportsioneeruvad. (1,5)

Kui leidub kahte osakest ühendavast sirgest madalamal paiknev osake, siis need kaks osakest reageerivad omavahel, andes sirgest madalamal paikneva osakese. Tegu on *komproportsioneerumisega* (vt kõrvalolevat joonist). Komproportsioneerumine on redoksreaktsioon, kus kahest sama elementi erinevas o.a-s sisaldavast lähteainest tekib üks saadus, kusjuures ühes lähteaines on vaadeldava elemendi o.a kõrgem ja teises madalam kui saaduses.



Nt joonisel võivad **F** ja **H** komproportsioneeruda **G**-ks ning **E** ja **H** võivad komproportsioneeruda **F**-ks või **G**-ks.



c) Määra iga osakese jaoks Frosti diagrammil, mitme komproportsioneerumisreaktsiooni (tabelis: reaktsioonide arv) käigus antud osake tekkida saab. Täida tabel. (3,5)

Osake	Mn	Mn ²⁺	Mn ³⁺	MnO ₂	H ₃ MnO ₄	HMnO ₄ ⁻	MnO ₄ ⁻
Reaktsioonide arv							

d) Millised mangaani ühendid jäävad lahusesse, kui segada kokku kolm vesilahust, mis sisaldavad vastavalt 1 mol Mn²⁺-, 1 mol Mn³⁺- ja 1 mol MnO₄⁻-ioone? Kirjuta toimuvate reaktsioonide võrrandid. Vihje: reaktsioonides osaleb ka H₂O. (3,5)

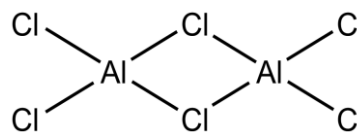
II osa – Reenium

Reeniumi kloriididest tuntakse näiteks ühendeid **X**, **Y** ja **Z**. Kloriid **X**, milles Cl massiprotsendiline sisaldus on $w_{\text{Cl}} = 48,77\%$, tekib reeniumi reageerimisel Cl₂-ga. Kloriid **Y** ($w_{\text{Cl}} = 36,35\%$) saadakse **X**-i lagunemisel, kusjuures lisaks **Y**-le tekib lagunemisreaktsiooni käigus ka Cl₂. Kloriid **Z** tekib **X**-i ja **Y**-i komproportsioneerumisel.

e) Tuvasta arvutustega ühendite **X-Z** empiirilised valemid. *Empiirilises valemis näitavad indeksid aatomite suhet väljendatuna väikseimate täisarvudena, nt P₄O₁₀ empiiriline valem on P₂O₅.* (3)

Ühendite **X** ja **Y** struktuurid on märksa keerulisemad kui võiks eeldada vaadates nende empiirilisi valemeid:

- Reeniumiaatomitel on kloriidides **X** ja **Y** sama arv naaberaatomeid.
- Ühendi **X** molekulaarset struktuuri võib kirjeldada valemiga [Cl_aRe(μ-Cl)]₂, kus μ-Cl tähistab Re-Cl-Re sildsidet. Sarnane sildside esineb molekulaarses alumiiniumkloriidis [Cl₂Al(μ-Cl)]₂ (vt kõrvalolevat joonist).
- Ühendi **Y** molekulaarset struktuuri võib kirjeldada valemiga [Cl_bRe(μ-Cl)]₃ ning on teada, et selles ühendis esineb kolm Re-Re kaksiksidet.



f) Joonista kloriidide **X** ja **Y** struktuurivalemid. (2)

Kloriidi **Y** reageerimisel CaCl₂-ga tekib kaks soola, kusjuures mõlemas soolas on $w_{\text{Ca}} = 5,76\%$ ja $w_{\text{Re}} = 53,50\%$. Kloriidi **Z** reageerimisel CaCl₂-ga tekib aga üks sool, milles $w_{\text{Ca}} = 5,23\%$ ja $w_{\text{Re}} = 48,56\%$. Nende soolade anioonid (vastavalt **1**, **2** ja **3**) on keerulise ehitusega ning sisaldavad mitut reeniumiaatomit. Re aatomite arv anioonis **2** on ühe võrra suurem kui anioonis **1** ja **3**.

g) Tuvasta arvutustega anioonide **1-3** brutovalemid (summaarsed valemid). (3)

Anioonide **1-3** struktuurides esinevad reeniumiaatomite vahel kordsed sidemed:

- Anioonis **1** esineb neljakordne Re-Re side. Selline keemilise sideme kordsus oli pikalt mõistatuseks, kuid just tänu aniooni **1** struktuuri määramisele 1960ndatel aastatel algas neljakordseid element-element sidemeid sisaldavate komplekside uurimine.
- Aniooni **2** struktuur on sarnane molekuli **Y** struktuuriga – ka selles anioonis esineb kolm Re-Re kaksiksidet.
- Anioonis **3** on reeniumiaatomite vahel kolmekordne side.

h) Joonista anioonide **1–3** struktuurivalemid, näidates Re–Re sideme kordsust.

(3)