

2018/19 õ.a keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded
9.-10. klass

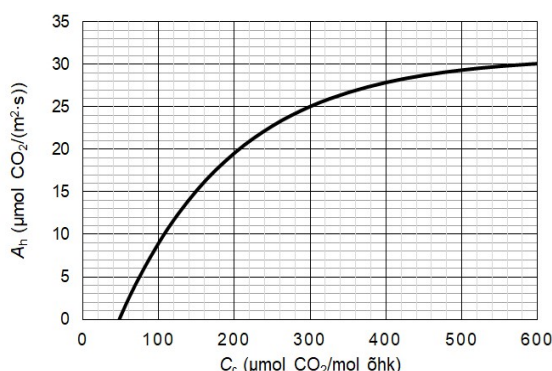
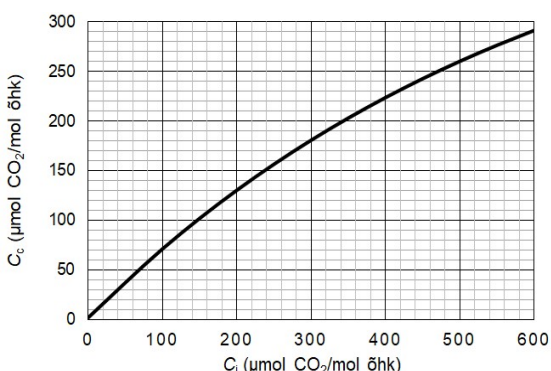
Ülesanne 1. Maasika toit

Fosfori ja lämmastiku kõrval on taimede jaoks oluliseks toiteelemendiks ka kaalium, mille puudusel hakkavad taimede lehed äärest kolletuma ja muutuvad pruuniks. Sageli kasutatakse kaaliumväetisena kaaliumsulfaati, sest selles sisalduv väävel on samuti taimede elutegevuse jaoks oluline element.

- a) Kaaliumsulfaati saadakse protsessi käigus, kus vääveldioksiid, veeaur ja õhk juhitakse läbi kuuma kaaliumkloriidi. Kirjuta kaks reaktsioonivõrrandit, mis toimuvad kaaliumsulfaadi tootmisprotsessil. *Vihje: Esimeses reaktsioonis moodustub hape.* (1)
- b) Maasikataime kastmisvees peab olema kaaliumioone 220 mg/dm^3 . Nõmme joogivees on kloriidioonide kontsentratsioon keskmiselt 75 mg/dm^3 ja kaaliumioonide kontsentratsioon $6,7 \text{ mg/dm}^3$. Maasikataimele on kahjulik, kui kloriidioonide kontsentratsioon kastmisvees tõuseb üle 3 mmol/dm^3 . Näita arvutustega, kas vajaliku kaaliumi koguse saamiseks võib Nõmme kraaniveele lisada väetisena kaaliumkloriidi? (1)
- c) Kaaliumioonil on väga tähtis roll süsihappegaasi omastamises ning seega fotosünteesi reguleerimises. Lõpeta fotosünteesi võrrand.



CO_2 kontsentratsioon maasikataime rakkudevahelises ruumis (C_i , $\mu\text{mol/mol}$) sõltub CO_2 kontsentratsioonist välisõhus C_a ($\mu\text{mol/mol}$) järgmise seose kaudu: $C_i = 0,84C_a - 38,4 \mu\text{mol/mol}$. CO_2 kontsentratsioon kloroplastides C_c määrab fikseeritud valgustatuse ja temperatuuri juures taimede CO_2 õhust omastamise kiiruse A_h lehtede pindala kohta. C_c seos C_i väärtusest ja A_h seos C_c väärtustest kindlates tingimustes on toodud järgmistel graafikutel:



- d) Keskmiselt on CO_2 sisaldus õhus praegu $410 \mu\text{mol/mol}$, ent enne tööstusrevolutsiooni oli $280 \mu\text{mol/mol}$. Arvuta, kui suur mass moodustub tunni jooksul glükoosi ühes maasikataimes (lehtede pindala 2000 cm^2) tänapäeval rohkem kui enne tööstusrevolutsiooni. (7)
- e) Kas saab järeldada, et jätkuv fossiilset päritolu CO_2 õhku paiskamine mõjub maasikate kasvule hästi? Põhjenda vastust. (1) 11 p

Ülesanne 2. Metallühendid glasuuris

Glasuur on keraamilisi tooteid kattev õhuke kaitsekiht. Maailmakuulsa Hiinast pärit portselani glasuurides kasutatakse metalli **A** oksiidi **X1** (hapniku massiprotsent $\omega_o = 21,35\%$), mis annab portselanile iseloomuliku sinise värvuse. Tuntud on ka Mesopotaamia keraamika, mille glasuurides kasutati metalli **B** oksiidi **Y1** ($\omega_o = 7,168\%$) selle suhteliselt madala sulamistemperatuuri tõttu.

- a) Tuvasta arvutustega metallid **A** ja **B**. (5)
- Oksiide **X1** ja **Y1** on võimalik saada neile vastavate segaoksiidide **X2** ($\omega_o = 26,58\%$) ja **Y2**, termilisel lagundamisel, kusjuures võrdsete **X2** ja **Y2** ainehulkade lagundamisel eraldub

sama suur hulk gaasi. Segaoksiidid on oksiidid, milles metall leidub korraga mitmes erinevas oksüdatsiooniastmes.

b) Tuvasta arvutustega segaoksiidide **X2** ja **Y2** empiirilised valemid. (2)

12,04 g **X2** redutseerimisel Na_2SO_3 -ga väävelhappega hapestatud vesilahuses tekib 7,10 g naatriumsulfaati. 0,100 mooli **Y2** reaktsioonil lämmastikhappega tekib 0,200 mol vees lahustuvat soola, lahusest välja sadenev ühend ja 3,61 cm^3 vett ($\rho_{\text{vesi}} = 997 \text{ kg/m}^3$).

c) Kirjuta toimuvate reaktsioonide võrrandid ja leia metallide **A** ja **B** oksüdatsiooniastmed nende segaoksiidides. (4) 11 p

Ülesanne 3. Vana küünlajalg

Iti leidis vanaema keldrist malmist küünlajala ja otsustas selle katta galvanosteegiliselt tsingikihiga. Meetod põhineb tsingisoola lahuses toimival elektrolüüsil. Ta leidis keldrist ka paar patareid, vana Saksa tsinkmündi II maailmasõja ajast, klaasist moosipurgi, juhtmeid ja vanaisa jootevedeliku, mis on tsinkkloriidi lahus.

a) Vali loetelust vahendid, mida Iti peaks kasutama **i)** anoodina ja **ii)** katoodina: malmist küünlajalg, patarei, tsinkmünt, klaasist moosipurk, juhtmed, jootevedelik (1)

b) Kirjuta **i)** anoodil ja **ii)** katoodil toimuvate poolreaktsioonide võrrandid.. (1,5)

c) Iti tahtis, et tsingikiht küünlajalal oleks vähemalt 10,0 μm paks. Kui pika aja jooksul peaks neiu lahust elektrolüüsima 0,20 A voolutugevuse juures, et moodustuks sellise paksusega kiht? Küünlajala pindala on 380 cm^2 ja tsingi tihedus 7,14 g/cm^3 . (2,5)

Faraday arv $F = 96485 \text{ C/mol}$. Eelda arvutuses, et kogu laeng kulub tsingi sadestamiseks.

Iti oli kuulnud, et naatriumit valmistati esmakordselt elektrolüüsi teel. Selle põneva metalli saamiseks võttis tüdruk söögisoola, lahustas selle vees ning elektrolüüsis saadud lahust pliiatsist saadud süsinikelektroodidega. Iti kurvastuseks ei moodustunudki naatriumit, vaid mõlemal elektroodil eraldus hoopis gaas.

d) Kirjuta naatriumkloriidi vesilahuse elektrolüüsil **i)** anoodil ja **ii)** katoodil toimuvate poolreaktsioonide võrrandid ning **iii)** summaarse reaktsiooni võrrand. (1,5)

e) Kuidas oleks võimalik naatriumkloriidist elektrolüüsi teel siiski naatriumi toota? (0,5) 7 p

Ülesanne 4. Raua tootmine

Raua tootmine on oluline tööstusharu. Peamiselt toodetakse rauda maakidest (nt Fe_2O_3 , Fe_3O_4) kõrgahjudes, kus on väga kõrge temperatuur ning redutseerivad tingimused. Nendes ahjudes toimuvad järgmised reaktsioonid: **(1)** koks (peaaegu puhtast süsinikust koosnev kütus) reageerib hapnikuga ja tekib vingugaas; **(2)** vingugaas reageerib maagiga ning tekib raud(II)oksiid; **(3)** raud(II)oksiid reageerib vingugaasiga ning tekib puhas raud.

a) Kirjuta tasakaalustatud reaktsioonivõrrandid **(1)–(3)**, kui rauamaagina kasutatakse magnetiiti (Fe_3O_4). (1,5)

Alljärgnevas tabelis on toodud standardsed tekkeentalpiad ja molaarsed entroopiad 25 °C juures.

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{t})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{Fe}(\text{t})$	$\text{C}(\text{t})$	$\text{FeO}(\text{t})$
ΔH_f° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-393,5	-1118,4	-110,5	0	0	-272
S_m° ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	213,7	146,4	197,7	12,4	5,8	60,8

b) Arvuta **(2)** ja **(3)** reaktsioonide standardsed entalpiamuud 25 °C juures. (1,5)
Ülipuhast rauda saab valmistada ka kasutades redutseerijana vesinikku.

c) Arvuta raua valmistamisreaktsiooni $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{t}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{Fe}(\text{t}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ standardne entalpiamuut 25 °C juures, kui lisaks tabeli andmetele on teada, et reaktsiooni $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ standardne entalpiamuut $\Delta H_r^\circ = 41,2 \text{ kJ}$. (2)

Reaktsiooni nimetatakse iseeneslikuks ehk spontaanseks, kui see kulgeb välise mõjuta lähteainetest saaduste suunas. Reaktsiooni iseeneslikkuse hindamisel kasutatakse Gibbsi vabaenergia muutu, mis sõltub entalpiamuudust ja reageeriva süsteemi entroopiamuudust.

Entroopia on süsteemi korrastamatust iseloomustav suurus. Gibbsi vabaenergia muut ΔG on arvutatav alljärgneva valemiga entalpiamuudu ΔH , temperatuuri T ja süsteemi entroopiamuudu ΔS kaudu: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Kui Gibbsi vabaenergia muut on negatiivne, siis toimub reaktsioon iseeneslikult.

d) Arvuta temperatuur, millest alates muutub (2) reaktsioon iseeneslikuks. (1,5)

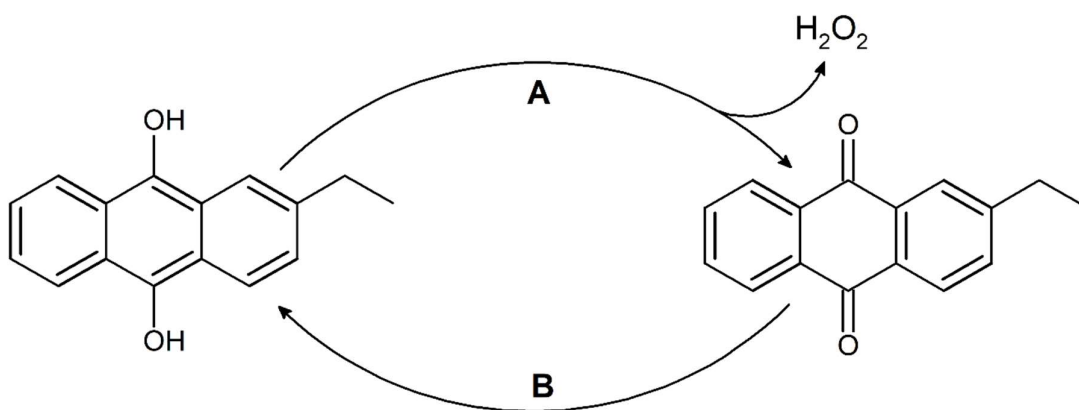
Lisaks malmile ja terasele saab rauast valmistada ka muid sulameid. Üheks selliseks sulamiks on invar, millest valmistatakse selle väikese joonpaisumisteguri tõttu täppismõõteriistade osi. Invar koosneb rauast ja niklist.

e) Invari koostise määramiseks pandi 10,62 g sulamit reageerima liias võetud soolhappega. Moodustusid soolad, milles mõlema metalli oksüdatsiooniaste on sama, ja vesinik, mille ruumala oli kuivatamise järel normaaltingimustel ($V_m = 22,41 \text{ dm}^3/\text{mol}$) $4,185 \text{ dm}^3$. Arvuta raua massiprotsendiline sisaldus invaris. (3,5)

f) Arvuta, mitu kg invarit saab toota 1,00 tonnist maagist, mis sisaldab 85,7% magnetiiti? Võid eeldada, et kaod puuduvad. (Kui sa ei leidnud punktis e) invari koostist, siis kasuta sulamit, milles on mõlemad metalle 50,00%). (1) 11 p

Ülesanne 5. Tsement

a) Alltoodud reaktsiooni abil toodetakse tööstuslikult vesinikperoksiidi. Kirjuta reagentide **A** ja **B** valemid. (1)



b) Lõpeta reaktsioonivõrrandid:

i) + $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ BaSO_4 + H_2O_2

ii) $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ + (lagunemine)

iii) $\text{KI} +$ $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ (mustjashall tahkis) +

iv) $\text{PbS} +$ $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ (sool) +

v) $\text{Ag}_2\text{O} +$ $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ (**A**) + +

vi) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 +$ $\text{HCl} +$ $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ + + +

Vihje: Reaktsioonil tekivad **A** ja **X1** ning **X2**, kusjuures **X1** ja **X2** on kahest elemendist koosnevad soolad. (6)

c) Vesinikperoksiidi keemistemperatuuriks atmosfäärirõhul hinnatakse umbes $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Miks ei teata täpset keemistemperatuuri? (0,5)

Vesinikperoksiidi lagunemisreaktsiooni **b) ii)** saab kasutada raketimootorites. Vesinikperoksiidi lagunemine kutsutakse esile tahke katalüsaatoriga.

d) Kui suur mass puhast vesinikperoksiidi peab lagunema $2,00 \text{ dm}^3$ suuruses raketimootoris, et saavutada rõhku $20,0 \text{ atm}$? Eelda, et reaktsioon toimub silmapilkselt, soojuskadusid seintele ei ole ja tekkiva veeauru ning hapniku soojusmahtuvus on temperatuurist sõltumatud. Temperatuur mootoris on enne reaktsiooni $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ja ühe mooli vedela vesinikperoksiidi lagunemisel eraldub 54 kJ energiat.

$C(\text{H}_2\text{O}) = 33,58 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $C(\text{O}_2) = 29,36 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; C iseloomustab soojusmahtuvust ja on soojushulk, mis on vajalik 1 mooli aine temperatuuri tõstmiseks 1 kraadi võrra.

Lagunemissaadused käituvad ideaalgaasidena ja kehtib seos $pV = nRT$ ja $R = 0,08206 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. (4,5) 12 p

Ülesanne 6. Inimorganism ja pH

Inimese organismis on nii happelisi kui ka aluselisi süsteeme. Üks happelistest kehavedelikest on maomahl, mille pH väärtus võib päeva jooksul üpriski palju muutuda.

a) Kui suur on HCl kontsentratsioon maomahlas, kui selle pOH väärtus on 12,3? Eelda, et maomahla happelisust põhjustab ainult HCl. (1,5)

Maomahla võrreldes on vere pH palju täpsemalt fikseeritud. Selle väärtus võib varieeruda kõigest 0,1 pH ühiku piires – suuremad kõrvalekalded võivad põhjustada juba tõsisid terviseprobleeme. Vere pH-d reguleerib peamiselt vesinikkarbonaat-puhversüsteem, kuid täiendavalt osaleb regulatsioonis veel üks puhversüsteem. On teada, et täiendava puhversüsteemi vesiniksooladele vastavas happes on 3,086% vesinikku ja 65,31% hapnikku.

b) Kirjuta happe empiiriline valem, mille vesiniksoolad osalevad täiendavas puhversüsteemis. (1)

c) Joonista punktis b) leitud happe ja kõigi sellest hapest tekkida võivate anioonide struktuurivalemid ning anna neile nimetused. (2)

d) Kirjuta tasakaalureaktsioonide võrrandid, mis toimuvad veres lahustunud ainetega vesinikkarbonaat-puhversüsteemis, kui nende reaktsioonide tasakaalukonstantide avaldised on vastavalt: $K_1 = \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c(\text{CO}_2)}$ ja $K_2 = \frac{c(\text{HCO}_3^-)c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$.

Tasakaalukonstandi avaldistesse ei kirjutata lahjade lahuste puhul reaktsioonis osalevat lahustit ja konstandi väärtus on seda väiksem, mida väiksem on saaduste kontsentratsioonide korrutis. (2)

e) Milline on nende kahe reaktsiooni summaarse tasakaalukonstandi (K) avaldis? (1)

f) Arvuta veres leiduva vesinikkarbonaadi ja lahustunud süsihappegaasi kontsentratsioonide suhe ($pK = 6,1$ ja vere $pH = 7,4$).

Negatiivne kümnendlogaritm $-\log$ tähistatakse p-ga. "log" tähistab kümnendlogaritmi leidmist: kui $a = 10^x$, siis $\log(a) = x$. (1,5) 9 p

Ülesanne 6. Vesinikuenergeetika

Vesinik on pärinud palju tähelepanu tulenevalt suurest energiatihedusest massi järgi ja võimalusest toota vesinikku fossiilseid kütuseid kasutamata. Vesiniku ja metaani kütteväärtused on võimalik määrata pommkalorimeetriga. Selleks lisati pommkalorimeetrisse esimesel juhul 0,25 g vesinikku ning teisel juhul 1,00 g metaani ning kalorimeeter asetati 1,25 dm³ vette ($\rho = 1,00 \text{ g/cm}^3$). Kalorimeetris olev gaas süüdati ning eraldunud soojuse tulemusena tõusis vee temperatuur vesiniku ja metaani korral vastavalt 6,78 K ja 10,60 K võrra.

a) Arvuta metaani ja vesiniku kütteväärtused (MJ/kg), kui vee erisoojus on 4190 J/(kg·°C). (2,5)

Üheks peamiseks vesiniku tootmise viisiks on metaani konversioonireaktsioon. See on kaheastmeline protsess, kus **I etapis** reageerib metaan veega, mille käigus eraldub vesinik ja vingugaas. **II etapis** reageerib tekkinud vingugaas omakorda veega.

b) Kirjuta metaani konversioonireaktsiooni **I** ja **II etapis** toimuvate reaktsioonide võrrandid. (1)

c) Leia arvutustega ühe mooli vesiniku tootmiseks vajalik energia metaanist, kui **I etapis** ja **II etapis** toimuvate reaktsioonide entalpiad on vastavalt 206 kJ ja -41 kJ. (1,5)

d) Mitu korda erineb 1 kg metaani põletamisel saadud energia 1 kg metaanist toodetud vesiniku põletamisel saadud energiast? Võta arvesse ka vesiniku tootmiseks kulunud energia. Eelda, et vesiniku tootmisreaktsioonidel energiakaod puuduvad. (4)

Vesinikku on võimalik toota ka täielikult fossiilseid kütuseid kasutamata elektrolüüsi teel. Elektrolüüsiks vajalik energia võib pärineda taastuvatest energiaallikatest.

e) Kirjuta aluselises keskkonnas toimuva vee elektrolüüsi poolreaktsioonide võrrandid katoodil ja anoodil. (1)

Kuigi vesinikul on massiühiku kohta suur energiatihedus, on vesinik tavatingimustes gaas, mis põhjustab probleeme selle transpordil ja kasutamisel kütusena. Nende lahendamiseks on üks võimalus vesinik viia kergesti lagundatava keemilise ühendi koostisesse. Üheks ühendiks, mis reageerib vesinikuga ja võimaldab vesinikku pöörduvalt säilitada, on Li_3N . Madalamal rõhul ja temperatuuril reageerib Li_3N vesinikuga kahes etapis nii, et mõlemas etapis üks vesiniku aatom redutseerub ja teine oksüdeerub. Kõrgemal temperatuuril on need reaktsioonid rõhu alandamisel pöörduvad, vabastades jälle vesiniku.

f) Kirjuta kaks vesiniku salvestamiseks sobilikku reaktsiooni etappi: i) $\text{Li}_3\text{N} + \text{H}_2 \rightarrow \mathbf{A} + \mathbf{B}$; ii) $\mathbf{A} + \text{H}_2 \rightarrow \mathbf{C} + \mathbf{B}$ (2)

Vesinikautoga sõidetakse Tallinnast Tartusse (185 km) keskmise kiirusega 90 km/h, kusjuures auto elektrimootor töötab keskmise võimsusega 50 kJ/s ning selle kasutegur on 90%.

g) Arvuta selle tee läbimiseks vajalik vesiniku mass, kui 50% vesiniku oksüdeerumisel vabanevast energiast muudetakse elektrienergiaks. (2,5) 14,5 p

Ülesanne 8. Keemikute mõõduvõtt

Keemiahuviline õpilane Juri võistles oma klassikaaslasega selle peale, kumb neist suudab kiiremini tuvastada 8 tundmatut soola **A–F**, kasutades võimalikult vähe abivahendeid.

	A	B	C	D	E	F	NaOH
A		erkoranž sade	–	valge sade	hüdrolüüs kollane sade	must sade	laguneb kollane sade
B	erkoranž sade		erekollane sade	laguneb tume sade	–	–	–
C	–	erekollane sade		valge sade	valge sade	must sade	valge sade
D	valge sade	laguneb tume sade	valge sade		–	pruun sade	sinine sade
E	Hüdrolüüs kollane sade	–	valge sade	–		hüdrolüüs mädamuna lõhn valge sade	valge sade
F	must sade	–	must sade	pruun sade	hüdrolüüs mädamuna lõhn valge sade		–
NaOH	laguneb kollane sade	–	valge sade	sinine sade	valge sade	–	

Võib eeldada, et lahustuvustabelis vähelahustuvana märgitud soolade puhul tekib sade.

Võimalikud soolade **A–F** ioonid:

anioonid: Cl^- ; Br^- ; I^- ; NO_3^- ; SO_4^{2-} ; S^{2-} ; PO_4^{3-} ning

katioonid: Na^+ ; Ba^{2+} ; Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Fe^{2+} ; Zn^{2+} ; Cu^{2+} ; Pb^{2+} ; Hg^{2+} .

Vihje: Soolades **A** ja **C** on sama anioon.

a) Aita klassikaaslasel Jurit võita ning tuvasta soolad nende lahuste vaheliste reaktsioonide tulemuste ja lahustuvustabeli abil. 12 p

Ülesanne 9. Müstilised soolad

Soolad **A–D** sisaldavad viite elementi. Kõigi soolade reaktsioonil tugeva aluse vesilahusega eraldub teravalõhnaline gaas **K**. Samuti lagunevad kõik soolad kõrgemal temperatuuril tahket jääki jätmata. Lisaks gaasile **K** ja veele võib nende soolade lagunemisel tekkida viis erinevat gaasi, kusjuures üks neljast soolast võib laguneda kahe erineva reaktsioonivõrrandi järgi. Soola **A** lagunemisel moodustuvad ainult gaasid **K** ja **L** (gaasi **L** tihedus on 2,14 korda suurem kui **K** tihedus). Gaasiline lihtaine **M** võib tekkida kahe erineva soola **B** ja **C** lagunemisel. **B** ja **C** koosnevad kolmest samast elemendist, ent **C** molaarmass on **B** molaarmassist 1,25 korda väiksem. Gaas **N** moodustub ainult soolast **D**, mis koosneb ainsa soolana neljast erinevast elemendist. Gaasi **O** tihedus on võrdne gaasi **N** tihedusega ja **O** võib moodustuda soolast **B**, mille molaarmass on nelja soola seas kõige suurem. Lihtainest gaas **P** moodustub ühes neist lagunemisreaktsioonidest, mis annab gaasi **M**.

a) Kirjuta soolade **A–D** ja gaaside **K–P** valemid ja nimetused.

(10)

b) Kirjuta soolade **A–D** viie lagunemisreaktsiooni võrrandid.

(3) **13 p**