

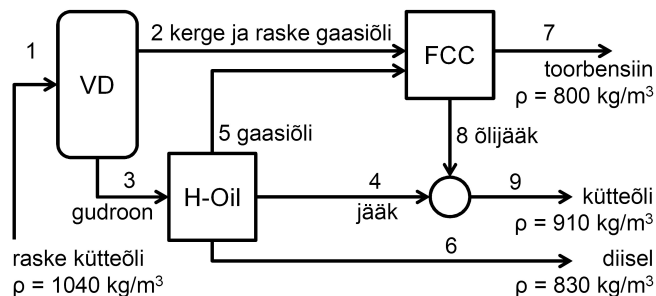
2017/2018. õa keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

9.–10. klass

1. Jaanus määras vee karedust põhjustavate kaltsium- ja magneesiumioonide sisaldust joogivees. Selleks viis ta läbi kaks kompleksonomeetrilist tiitrimist EDTA-ga pH = 10 ja pH = 12 juures. pH = 12 juures sadenesid välja Mg²⁺-ioonid ning sai määrata ainult Ca²⁺-ioonide sisaldust. 100,0 cm³ joogivee tiitrimiseks pH = 10 juures kulus 19,25 cm³, pH = 12 juures aga 17,62 cm³ 0,02000 M EDTA lahust. EDTA reageerib iga metalliiooniga suhtes 1:1.

- Kirjutage Mg²⁺-ioonide väljasadenemise tasakaalustatud ioonvõrrand. (1)
- Arvutage vee üldkaredus (mmol/dm³). (1)
- Arvutage Mg²⁺- ja Ca²⁺-ioonide molaarsed kontsentratsioonid. (2)
- Kirjutage Na₃PO₄-ga vee pehendamise tasakaalustatud ioonvõrrand. (1)
- Arvutage, mitu grammi Na₃PO₄ kulub täpselt 100 cm³ antud joogivee pehendamiseks? (2) **7 p**

2. Allolev skeem kujutab lihtsustatud versiooni raske kütteõli (toornafta rafineerimise vahesaaduse) töötlemisest, mille tulemusena saab kõrgema kütteväärtusega kütuseid. Vaakumdestillatsioonikolooni (VD) siseneb päevas 37800 barrelit rasket kütteõli (1).



Destilleerimisel saadud gaasiõlid (2) suunatakse katalüütilise krakkimise reaktorisse (FCC), kus gaasiõlid lagundatakse toorbensiiniks (7) ja õlijäägiks (8). Destilleerimisest tekkiv suure viskoossusega gudroon (3) suunatakse teise katalüütilisse reaktorisse (H-Oil), mille saadusteks on diiseli (6), FCC reaktorisse minev gaasiõli (5) ning jääk (4), mis segatakse kütteõlits (9). 35% gudroonist ei lagune piisavalt väikesteks molekulideks ning eraldub H-Oil reaktorist jäägina (4). FCC reaktorisse sisenevate gaasiõlide kogumass on 2840 tonni päevas. Protsessis konverteeritakse 31,3% ja 26,4% rasket kütteõlist (massi järgi) vastavalt diisliks ja toorbensiiniks. 1 barrel = 159 dm³.

- Mitu tonni rasket kütteõli päevas töödeldakse? (1)
- Mitu barrelit toorbensiini, kütteõli ja diisli päevas toodetakse? (3)
- Mitu protsenti FCC reaktorisse sisenevast gaasiõlist moodustavad otseselt vaakumdestilleerimisest saadud gaasiõlid? (3)

Rafineerimistehastes kõrvaldatakse toornaftast väävlühendid enne selle edasist töötlemist.

- Nimetage kaks põhjust, miks rafineerimistehase lõppsaadused peaksid olema madala väävlisisaldusega. (2) **9 p**

3. Tahketes ainetes võivad aatomid, molekulid või ioonid olla paigutatunud erinevalt. Kristallilised ained koosnevad ruumis regulaarselt korduvatest „ühikutest“ (nn ühikrakud) ning on sümmeetrilise ehitusega. Erinevates võretüüpides võib pakketihedus (PK) märkimisväärselt erineda. Kolm lihtsamat kristallvõretüüpi on: lihtne kuubiline (PK = 52%), ruumtsentreeritud kuubiline (PK = 68%) ja tahktsentreeritud kuubiline (PK = 74%).

- Määrake kaaliumi ($\rho = 0,862 \text{ g/cm}^3$, aatomiraadius 0,230 nm) võretüüp. (5) KCl kristallis moodustab K⁺-iooni tahktsentreeritud kuubilise kristallvõre, mille igas oktaeedrilises tühimikus paikneb Cl⁻-ioon.
- i) Mitu kloriidiooni on iga K⁺-iooni naaberioonideks? ii) Kas K⁺-iooni raadius erineb metallis olevast K aatomi raadiusest, kui KCl võreparameeter on 0,630 nm ning Cl⁻-iooni raadius on 0,167 nm? Põhjendage vastust. (4) **9 p**

4. Gaasiline süsivesinik A (28 g/mol) aitab kaasa viljade looduslikule küpsemisele, mistõttu kasutatakse seda toorena korjatud puuviljade (nt banaan ja papaia) „küpsetamiseks“. Töötlemisel tuleb olla hoolikas, kuna muidu võivad viljad valmida liiga kiiresti ning neist hakkab eralduma gaasi B, mille tulemusel küpsemata viljade küpsemine pidurdub. Gaas B tekib ka organismide hingamise käigus. Hoidlas on viljade „järelküpsemiseks“ gaasi A ja tavalise õhu segu, kus A sisaldus on 1000 ppm ruumala järgi. Uuringute järgi piisab gaasi A sisaldusest 10 µdm³ ühe liitri õhu kohta.

- Kas hoidla omanik kasutab liiga kõrget, liiga madalat või parajat gaasi A kontsentratsiooni? Põhjendage vastust arvutustega. (1)

Gaasi A saadakse ühest molekulist etanoolist ühe veemolekuli eemaldamisega (reaktsioon 1). Gaasiga A väga sarnast gaasi X (26 g/mol) võib saada kaltsiumkarbiidi reageerimisel veega (reaktsioon 2). Gaasi B negatiivset toimet viljade küpsemisele seostatakse sellega, et see hapestab viljade mahla, reageerides mahla põhikomponendiga (reaktsioon 3).

- Kirjutage reaktsioonide 1–3 tasakaalustatud võrrandid. (3) Hoidlas sisemõõtmega 500 m × 200 m × 5,0 m ladustatakse 20 °C juures tooreid banaane, mis võtavad enda alla poole hoidla mahust.
- Mitu kg etanooli on vaja kulutada selleks, et saavutada hoidla õhus aine A sisaldus 1000 ppm ruumala järgi? Arvestage, et gaaside segu käitub ideaalgaasina, rõhk hoidlas on 1,0 atm, reaktsiooni saagis on 90% ning aine A pidevate kadude kompenseerimiseks tuleb seda esialgu toota 20% rohkem. (4)
- Selgitage, kas gaasi A kasutamine või gaasi B eraldumine viljadest tõstab hoidlas põlengu riski. (2)
- Kuidas saaks Juku kiirendada poolküpse papaia küpsemist, kui tal on kasutada sool, suhkur, kraanivesi, äädikas, söögisooda ja küpsed banaanid? Sõnastage vastus 1–2 lausega. (1) **11 p**

5. Äikese ajal toimub lämmastiku ja hapniku vaheline reaktsioon, mille tulemusena moodustub oksiid A (reaktsioon 1). Oksiidi A reaktsioonil hapnikuga saadakse värviline oksiid B (reaktsioon 2), mis moodustab värvitu

dimeerse oksiidi **C** (reaktsioon **3**) ($\omega_N = 30,4\%$). Oksiidi **B** reageerimisel veega tekivad hape ($\omega_O = 76,2\%$) ning oksiid **A** (reaktsioon **4**) või hapete segu (reaktsioon **5**).

a) Kirjutage tasakaalustatud reaktsioonivõrrandid **1–5**. (5)

Hapnikuvaeses keskkonnas võivad mõned organismid kasutada oma elutegevuseks hapniku asemel nitraatioone: $5[\text{CH}_2\text{O}] + 4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 5\text{CO}_2$, kus $[\text{CH}_2\text{O}]$ tähistab süsivesiku empiirilist valemit.

b) Kirjutage tasakaalustatud nitraatide ja süsivesikute reaktsioon organismides, kui elutegevuse lõpp-produktiks on N_2 asemel N_2O . (1)

Laboris saadakse ammoniaaki magneesiumnitraadi hüdroolüüsil (reaktsioon **6**). Ammoniaagi reaktsioonil vesinikperoksiidiga tekib hüdrasiin (reaktsioon **7**), mida kasutatakse raketikütuse koostises. Vesinikperoksiidi liias võib reaktsioonil moodustuda ebastabiilne diimiid ($\omega_N = 93,3\%$) (reaktsioon **8**).

c) Kirjutage tasakaalustatud reaktsioonivõrrandid **6–8**. (3)

d) Looduses oksiidid **A** ja **B** omavahel ei reageeri, kuna tekiv produkt on ebapüsiv. Laboris saadakse reaktsioonil sinine lämmastiku oksiid **D** ($\omega_N = 36,8\%$) (reaktsioon **9**). Selgitage, kas reaktsioon **9** on redoksreaktsioon? (1)

e) Joonistage järgnevate ühendite Lewisi struktuurivalemid koos formaalsete laengutega: **i**) reaktsioonil **4** tekkinud hape, **ii**) hüdrasiin, **iii**) oksiid **D**. (3) **13 p**

6. Matkates pole alati lihtne sooja sööki valmistada.

Seetõttu on loodud tooted, kus puljongi portsjon (400 g) soojeneb keemilisel reaktsioonil eralduva energia arvelt. Enim kasutatakse CaO ja vee vahelist eksotermilist reaktsiooni. Sõdurite toidupakkides kasutatakse Mg reaktsiooni veega. Sellises pakendis on vesi ja segu naatriumkloriidist ning Mg ja Fe sulami purust ($\omega_{\text{Mg}} = 95\%$). Lugege puljongi erisoojus võrdseks 4,2 J/(K·g).

	ΔH_f , kJ/mol
CaO , t	-634,9
H_2O , v	-285,8
$\text{Ca}(\text{OH})_2$, t	-986,1
$\text{Mg}(\text{OH})_2$, t	-924,5

a) Arvutage, mitu grammi CaO oleks vaja puljongi portsjoni soojendamiseks 21,0 °C-lt 70,0 °C-ni. Soojuskadudeks arvestada 40%. (4,5)

b) Arvutage, mitu grammi Mg ja Fe sulami puru on vaja ühe puljongi portsjoni soojendamiseks. Soojuskadudeks arvestada 40%. (3,5)

c) **i**) Miks lisatakse pakendisse ka naatriumkloriidi? **ii**) Miks kasutatakse puhta Mg asemel sulamit? **iii**) Miks on need pakendid eelmistest ohtlikumad? (3)
Toidu kiireks soojendamiseks kasutatakse sageli mikrolaineahju, kus toit soojeneb elektromagnetkiirguse (lainepikkusega $\lambda = 12,0$ cm) toimeel.

d) Arvutage, kui kaua peab puljongi portsjonit soojendama mikrolaineahjus, kus ühes sekundis kiirgub $5,45 \cdot 10^{26}$ footonit. (2) **13 p**

7. Olümpiakomitee tellis kullassepalt hõbemedalid. Kullassepp otsustas oma keemiateadmiste varal hõbeda arvelt kokku hoida ning odavamalt läbi ajada. Esmalt lisas ta vette $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ pulbrit, mille tagajärjel tekkis kolvi põhja valge sade **A** (reaktsioon **1**), mis lahustus väikese koguse lämmastikhappe lisamisel. Seejärel puhastas ta kaua seisnud pronksmedalid oksüdeerimissaadustest ja pani medalid eelnevalt valmistatud lahusesse. Toimuma hakkasid reaktsioonid **2** ja **3** ning mõne tunni pärast olid „hõbemedalid“ valmis.

Olümpiakomitee kahtlustas pettust ja otsustas kontrollida kullassepa „südametunnistust“. Selleks tuli kahtlusalusel asetada punast värvi südamekujuline paber kuuma pliidi kohale. Mõne sekundi möödudes värvus süda mustjaspruuniks. Selge pilt, hõbemedalid pole õiged! Pabersüdame värvis aine **B**, mille saamine algas samast lahusest, kus medaleid leotati. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ lahusele lisati soola **C** küllastunud lahust (reaktsioon **4**) ja tekkis punane sade **D**. Aine **C** täiendaval lisamisel (reaktsioon **5**) sade **D** lahustus ning moodustus värvitu aine **E**. **E** lahusele lisati soola **F** lahust (reaktsioon **6**) ja tekkis viimaks südametunnistuse indikaator punane sade **B**. Aine **C** sisaldab 76,4% joodi, aines **F** on 64,2% „hõbemedali“ põhilist koostisosa.

a) Kirjutage ainete **A–F** valemid. (3)

b) Kirjutage reaktsioonide **1–6** tasakaalustatud võrrandid. (6)

c) Kuidas nimetatakse „hõbemedalit“ katvat kihti? (1)

d) Kirjutage aine **B** nimetus. Miks muutus selle värvus kuumutamisel? (2)

e) Kuidas „südametunnistus“ kõige lihtsamalt uuesti „puhtaks“ (punaseks) saada? (1) **13 p**

8. Feisti hape ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$) avastati juba 1893. aastal, kuid struktuur määrati alles 1950. aastatel tänu TMR-spektroskoopia. Enne seda oli pakutud välja kaks erinevat struktuuri. Mõlemad pakutud struktuurid sisaldavad ühte kolmeliikmelist süsiniksükli. Igal tsüklis oleval süsinikul on üks asendaja, kusjuures kaks asendajat on samasugused. Mõlemas pakutud struktuuris esineb kaksiksides mitteidentsete süsinike vahel.

a) Joonistage mõlemad struktuurid stereokeemiat arvestamata. (2)

Pärast TMR spektri uurimist selgus, et Feisti happel on kaks kiraalset tsentrit.

b) Tähistage eelnevalt joonistatud struktuurides kiraalsed süsinikuaatomid tärniga (*) ning tõmmake ring ümber Feisti happe struktuurile. (4)

c) Joonistage kõik Feisti happe stereoisomeerid. Tähistage, millised isomeerid on enantiomeerid. (7) **13 p**

9. Fosforhape on kolmeprootoniline hape (dissotsiatsioonikonstandid $K_{a1} = 7,6 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 4,4 \cdot 10^{-13}$), mida lisatakse koolajookidesse. Mari huvitas fosforhappe sisaldus koolas. Selle määramiseks kasutas ta potentsiomeetrilist tiitrimist, mõõtes pH väärtuse muutust leelise lahuse lisamisel jooki. 50,0 cm³ degaseeritud koola tiitrimiseks esimese ekvivalentpunktini kulus 5,49 cm³ 0,0500 M NaOH lahust. Esimeses ekvivalentpunktis on H_3PO_4 täielikult ära reageerinud NaH_2PO_4 -ks.

a) Arvutage fosforhappe molaarne kontsentratsioon koolas. (1)

b) Arvutage 0,0500 M NaOH lahuse pH. (2)

c) Arvutage koola pH enne tiitrimist. (2)

d) Arvutage tiitritava lahuse pH pärast 8,00 cm³ 0,0500 M NaOH lahuse lisamist. (3)

e) Arvutage lisatud NaOH lahuse ruumala kui pH = 7,39. (4)

f) Miks on oluline koola eelnev degaseerimine? (1) **13 p**