

2022/23. öa keemiaolümpiaadi piirkonnavooru ülesanded
9. klass

Ülesanne 1. Köögikeemia (11 p)

Kokandushuviline noor keemik Jane on tähendanud teatud sarnasusi köögi ja keemialabori vahel.

- a) Määra, kas järgnevaid toitudes kasutatavaid ühendeid vette lisades saadakse **i)** happeline, **ii)** aluseline või **iii)** neutraalne keskkond: NaCl, NaHCO₃, CH₃COOH, SiO₂, CO₂. (2,5)

Jane tegi oliiviõlist ja sidrunimahlast salatikastet.

Kogemata läks sinna liiga palju sidrunimahla, seega otsustas ta jaotuslehtri abil sidrunimahla vähemaks võtta.

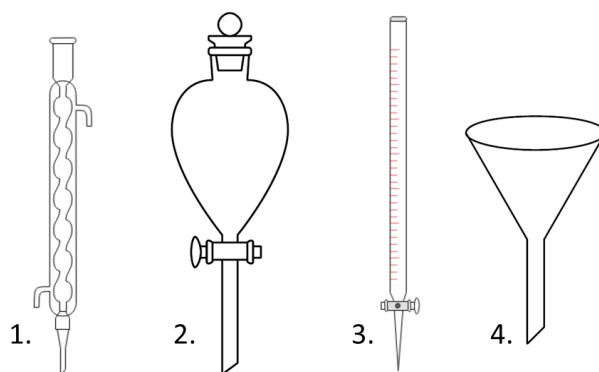
- b) Tuvasta **i)** millisel pildil on kujutatud jaotuslehtrit, **ii)** kas sidrunimahl jääb ülemisse või alumisse kihti ning **iii)** nimeta ka teised pildidel kujutatud laborivahendid. (2,5)

Jane teadis, et elusorganismid saavad energiat toidust saadud süsivesikute, rasvade ja valkude täielikul oksüdeerimisel.

- c) Lõpeta ja tasakaalusta järgnevad reaktsioonivõrrandid. **i)** C₆H₁₂O₆ + O₂ → ... (glükoosi oksüdeerumine), **ii)** C₃H₅(C₁₈H₃₅O₂)₃ + O₂ → ... (rasva oksüdeerumine). (3)

- d) Arvuta 10,0 g glükoosis sisalduv aatomite arv. (2)

- e) Arvuta, mitu dm³ CO₂ tekib toidust saadud 10,0 g glükoosi täielikul oksüdeerimisel (normaaltingimustes, V_m = 22,4 dm³/mol). (1)



Ülesanne 2. Tundmatu element (13 p)

Elemendi **X** avastasid 1770. aastatel teineteisest sõltumatult inglise keemik Joseph Priestly ja rootsi keemik Carl Wilhelm Scheele. Elemendi **X** eraldamiseks kuumutasid nad mürgist ühendit **A** (**X** massiprotsent $w_x = 7,39\%$), mille käigus tekkis gaasiline lihtaine **B** ja elavhõbe. Gaasi **B** ja kollase värvusega lihtaine **C** reageerimisel moodustub terava lõhnaga mürgine gaas **D** ($w_x = 49,95\%$), mida eraldub ka näiteks tikupea põlemisel. Gaasi **D** edasisel reageerimisel **B**-ga katalüsaatori juuresolekul saadakse aine **E** ($w_x = 59,96\%$). Gaasilise lihtaine **F** segu ainega **B** plahvatab sädeme toimetel, andes kolmeaatomilise ühendi **G**. Vedeliku **G** reageerimisel ainega **E** saadakse väga tähtsat hapet **H**, mida kasutatakse keemiatööstuses näiteks väetiste, kodukeemiatoodete ja pliiakude tootmisel. Vedeliku **G** reageerimisel gaasiga **D** moodustub ebastabiilne hape **I**.

- a) Kirjuta ainete **B–I** valemid. (4)

- b) Tuvasta arvutustega aine **A** valem. (3)

- c) Kirjuta järgmiste reaktsioonide tasakaalustatud võrrandid: **i)** A → B + Hg; **ii)** B + C → D; **iii)** D + B → E; **iv)** F + B → G; **v)** G + E → H; **vi)** G + D → I. (3)

- d) Kirjuta järgmiste reaktsioonide tasakaalustatud võrrandid: **i)** D + NaOH →; **ii)** E + Li₂O →; **iii)** H + Al₂O₃ →; **iv)** H + Fe(OH)₃ →. (3)

Ülesanne 3. Proua Winslow Rahustav Siirup (4,5 p)

Moonide hulka kuuluv unimagun on taimeliik, mille raviomadusi teati Mesopotaamias juba nooremal kiviajal. Valuvaigistava ja uinutava mõju tõttu hakati unimagunat kasutama Kreekas unejumala Morpheuse sümbolina. Sellest on tulnud ka unimagunas sisalduva peamise toimeaine nimetus – morfiin. Morfiin ja sarnase mõjuga toimeained ehk opioidid tekitavad sõltuvust. Seetõttu kasutatakse opioide tänapäeval peamiselt vaid terminaalses faasis vähahaigete valu leevendamiseks elulõpuravis. 19. sajandi lõpul ja 20. saj alguses müüdi USAs ja Suurbritannias ravimit Proua Winslow Rahustav Siirup (ingl *Mrs. Winslow Soothing Syrup*), mis oli mõeldud beebidele. See sisaldas 2,2 mg/cm³ morfiini.

- a) Arvuta morfiini sisaldus milligrammides 30 cm³ siirupis (0,5)

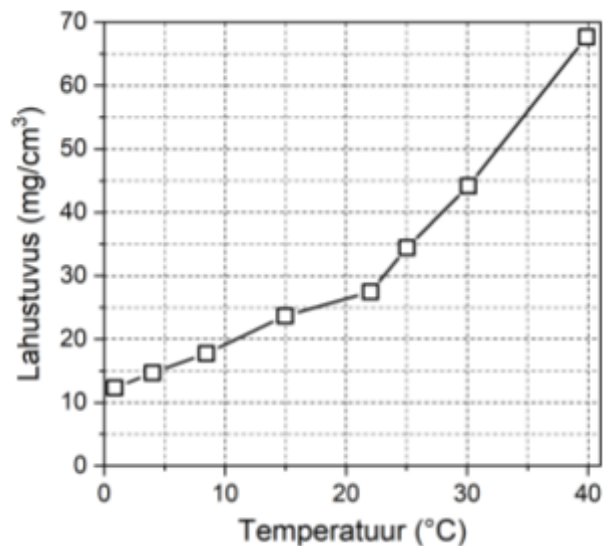
Graafikul on morfiini lahustuvuse sõltuvus temperatuurist.

b) Arvuta, mitu cm^3 vett peaks lisama 10 cm^3 morfiini küllastunud lahusele ($20 \text{ }^\circ\text{C}$ juures), et saada siirupile vastav morfiini kontsentratsioon. (1,5)

Tänapäeval on soovituslik raviotstarbeline morfiinidoos $0,20 \text{ mg}$ kehamassi kg kohta, kui morfiini manustatakse lahusega.

c) Arvuta, mitu cm^3 Rahustavat Siirupit peaks manustama 60 kg kehamassiga patsient. (1) Rahustava Siirupi infolehel soovitati alla 1 kuu vanustele lastele anda 6–10 tilka ravimit. Eelda, et ühe tilga ruumala on $0,050 \text{ cm}^3$ ning 1 kuu vanuse beebi kehamass on $4,3 \text{ kg}$.

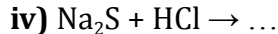
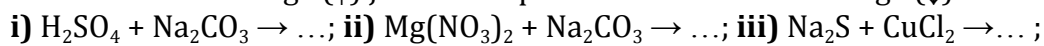
d) i) Arvuta, kui suure doosi morfiini (mg/kg) sai beebi, kui talle manustati 10 tilka rahustavat siirupit. **ii)** Arvuta, mitu korda on beebile manustatud doos suurem või väiksem soovitatud doosist. (1,5)



Ülesanne 4. Juhendaja mõistatus (10 p)

Nõudlik juhendaja tahtis veenduda noore tudengi Mari keemiateadmistes ja analüüsioskuses. Selleks palus juhendaja esmalt Maril selgitada, mis toimuks tema antud ainete lahuste kokkusegamisel. Mari hakkas kiiresti paberile reaktsioonivõrrandeid kirjutama.

a) Lõpeta ja tasakaalusta järgmised reaktsioonivõrrandid. Märki iga tekkinud gaas ülespoole suunatud noolekesega (\uparrow) ja sade allapoole suunatud noolekesega (\downarrow).



(4)

Kuna Mari lahendas ülesande kiiresti, andis juhendaja talle veel teise lahuste määramise ülesande. Selleks seadis ta valmis kuus katseklaasi, milles leiduvate ühendite (A–F) lahused pidi Mari tuvastama. Vihjeks ütles juhendaja, et ühendid A–F sisaldavad H^+ , Ag^+ , Na^+ või Ba^{2+} katiooni ning Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} või NO_3^- aniooni. Ühendid B, D, F sisaldavad sama katiooni ning B, C ja E sama aniooni. Kõik ühendid peale C on soolad ning ühend B leiab tihti kasutust toidu valmistamisel. Ühendite määramiseks viis Mari läbi katsed, mille tulemused on toodud järgnevas tabelis. Miinusmärk (–) näitab, et reaktsiooni ei toimunud.

b) Kirjuta ühendite A–F valemid.

(6)

	A	B	C	D	E	F
A		\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow
B	\downarrow		–	–	–	–
C	\downarrow	–		\uparrow	–	–
D	\downarrow	–	\uparrow		\downarrow	–
E	\downarrow	–	–	\downarrow		\downarrow
F	\downarrow	–	–	–	\downarrow	

Ülesanne 5. Riikalik retsept (11,5 p)

Ita leidis riulist vanaema retseptikogu ning otsustas keeta puljongit. Puljongi keetmiseks tuli esmalt saada soola (NaCl) ja suhkru ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) lahus. Hoolikalt retsepti lugedes avastas aga Ita, et keemikust vanaema oli kasutanud ootamatuid ühikuid. Nimelt meeldib keemikutele esitada ainete koguseid moolides. Aine sisaldust väljendavad keemikud aga sageli molaarse kontsentratsiooni abil, mis näitab, mitu mooli ainet on 1 dm^3 lahuses.

a) Retsepti järgi tuleb puljongisse lisada $0,50$ mooli soola. Arvuta puljongisse lisatava soola mass grammides. (1)

b) Retsepti järgi läheb suhkrut vaja $0,025$ mooli. Kapist suhkrut otsides avastas Ita, et varud olid otsakorras, ning leidis suhkrutoosi põhjast viimased $9,0$ grammi. Hinda, kas sellest kogusest piisab. (1)

c) Ita lahustas kaalutud soola ja kogu oma suhkru (9,0 g) potis 5,0 dm³ vees. Arvuta suhkrumolaarne kontsentratsioon (mol/dm³) saadud lahuses. Eelda, et lahuse ruumala on võrdne vee ruumalaga. (0,5)

Kuna kokad maitsevad ikka süüa tehes oma toitu, otsustas ka Ita oma lahust proovida. Ta võttis kruusiga 100 cm³ vedelikku ning jõi sellest 15 cm³ ära. Kuna vedelik tundus pisut liiga soolane, lisas ta kruusi 50 cm³ vett.

d) Arvuta soola molaarne kontsentratsioon kruusis olevas lahuses pärast seda, kui Ita oli lahust proovinud ja vett lisanud. Kuna kruusis oli väga lahja lahus, siis võib eeldada, et vedelike kokkuvalamisel nende ruumalad liituvad. (2,5)

Uus vedelik sai jälle liiga mage ja maitsetu, seega otsustas Ita jätkata lahendamata (alapunktis c) valminud) lahusega. Ta lisas potti ülejäänud vajalikud koostisosad ning keetis puljongi valmis. Seda maitstes tundus aga Itale, et vanaema enda tehtud puljong on ikka parem. Vanaemale helistades sai ta teada, et vanaema oli kodust leitud retsepti vahepeal muutnud ning päriselt on vaja teistsuguseid suhkru ja soola koguseid. Keemikule omaselt avaldas vanaema uue retsepti Itale mõistatusena. Ta ütles, et soola ja suhkrumassiprotsentide summa uues puljongis on 0,6246% ning molaarsete kontsentratsioonide summa 0,068 mol/dm³.

e) Arvuta, mitu mooli suhkrut ja mitu mooli soola kulub uue retsepti järgi 5,0 dm³ puljongi tegemiseks. Eelda, et puljongi tihedus on antud temperatuuril 1,0 g/cm³. (6,5)

Ülesanne 6. Süsiniku pinnakeemia (20 p)

Üks levinuim süsiniku allotroop on grafiit – kristalliline materjal, mida kasutatakse patareides ja tuumareaktorites, aga ka harilikes pliatsites. Joonisel on toodud grafiidi kristallstruktuur.

2004. aastal eraldasid A. Geim ja K. Novoselov eriti huvipakkuva süsiniku allotroobi – grafeeni. Grafeen on märkimisväärsete omadustega materjal, mis on muuhulgas väga hea elektrijuhtivuse ja suure tugevusega. Süsinikuaatomid grafeenis moodustavad tasapinnalise heksagonaalse võrgustiku, mis esineb ka grafiidikihis.

Grafiidist saabki eraldada grafeeni: kihtidevahelised jõud grafiidis on palju nõrgemad, kui keemilised sidemed grafiidi kihi sees. See võimaldabki hariliku pliatsiga kirjutada: grafiidist otsa paberi vastu hõõrdumisel eralduvad grafeeni kihid jäävad paberi peale.

a) Olgu silindrikujulise puhtast grafiidist koosneva pliatsisüdamikü kõrgus 11 cm ja läbimõõt 1,0 mm. Kui suure pindala saaks selle pliatsiga katta ühe grafeenikihi? (1,5)

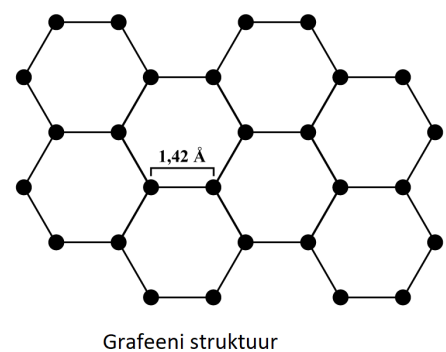
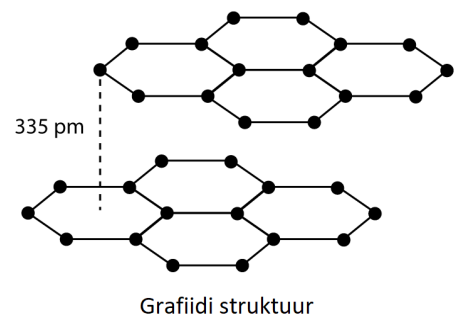
Kõrge pindala-ruumala suhtega materjale kirjeldatakse tihti nn eripinna abil, mis on defineeritud kui materjali väline pindala 1 g materjali kohta. Eripinda tähistatakse sümboliga σ .

b) Arvuta grafeeni eripind σ_g (m²/g). (2)

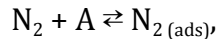
Vihje: kuusnurga pindala on antud valemiga $A = \frac{3}{2}\sqrt{3}a^2$, kus a on kuusnurga küljepikkus.

Grafeeni eripind on palju suurem kui teistel süsiniku allotroopidel, kuid on samas suurusjärgus aktiivsõega. Kõrge eripinnaga materjalide pinnale saab adsorbeeruda (ehk pinnaga mittekovalentselt seonduda) suur hulk molekule. Seetõttu kasutatakse neid materjale gaaside ja vedelike puhastamiseks ning ka gaaside salvestamiseks väikeses ruumalas.

Levinud viis aktiveeritud süsiniku eripinna hindamiseks on Brunauer–Emmett–Telleri (BET) meetod. Kindla massiga materjali hoitakse gaasilise lämmastiku keskkonnas erinevate rõhkude



juures temperatuuril 77 K (−196 °C) ning leitakse adsorbeeritud (pinnaga seostunud) lämmastiku hulgad. Lämmastiku adsorbeerumine on pöörduv tasakaaluline protsess, st adsorbeerunud molekul võib taas desorbeeruda (pinnalt eralduda). Lämmastiku pöörduvat adsorptsiooni kirjeldab võrrand:



kus A on vaba adsorptsioonitsenter, ning $\text{N}_{2(\text{ads})}$ on adsorbeerunud lämmastiku molekul.

Järgmistes alapunktides uurime BET-meetodi rakendamist, kasutades adsorbeerumise kirjeldamiseks nn Langmuiri mudelit. Selle kohaselt eeldatakse, et adsorbeeruv gaas moodustab adsorbendi pinnal maksimaalselt üksikkihi. Tasakaaluolekus ei muutu adsorbeerunud ja adsorbeerumata molekulide suhe, kuigi individuaalsed molekulid võivad desorbeeruda. Langmuiri teooria eelduseks on k_a , et adsorbeeritud molekulide vahel puuduvad vastastikmõjud ning need ei saa adsorptsioonitsentrite vahel materjali pinnal liikuda. Langmuiri võrrand, mis kirjeldab adsorbendi pinna täitumisastet θ funktsioonina gaasi rõhust, on antud kui:

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp}$$

kus θ on antud kui täidetud adsorptsioonitsentrite ja tsentrite koguarvu suhe, K on adsorptsiooni tasakaalukonstant ning p on adsorbeeruva gaasi rõhk materjali pinna kohal.

Tasakaalukonstant K pärisuunalise protsessi jaoks on avaldatav pärisuunalise ja pöördusuunalise protsessi kiiruskonstantide suhtena.

Adsorbeerumise ja desorbeerumise kiirused on antud vastavalt kui r_a ja r_d :

$$\begin{aligned} r_a &= k_a p[A], \\ r_d &= k_d [\text{N}_{2(\text{ads})}], \end{aligned}$$

kus k_a ja k_d on vastavad kiiruskonstandid ning $[A]$ ja $[\text{N}_{2(\text{ads})}]$ on vastavalt vabade ja hõivatud adsorptsioonitsentrite pinnakontsentratsioonid ($1/\text{m}^2$).

c) Tõesta, lähtudes adsorbeerumis- ja desorbeerumisprotsesside kiirusvõrranditest ning tekstis toodud eeldustest, et täitumisaste θ on antud Langmuiri teooria kohaselt võrrandiga

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp}. \quad (2)$$

d) Näita tuletuskäiguga **i)** millise kuju võtab Langmuiri võrrand madala adsorbeeruva gaasi (adsorbaadi) rõhu juures ($Kp \ll 1$) ning **ii)** millisele väärtusele läheneb θ kõrge adsorbaadi rõhu juures ($Kp \gg 1$)? (1)

e) Eksperimendiga leiti, et temperatuuril 77 K adsorbeerus 0,59 g aktiveeritud süsinikule 71 kPa juures 150 mg N_2 , aga 140 kPa juures 190 mg. Hinda arvutustega aktiivsöe proovi eripinda σ_a (m^2/g) kui 77 K juures hõivab üks adsorbeerunud lämmastiku molekul pindala $0,162 \text{ nm}^2$. (3)

Leelisega (nt NaOH) immutatud aktiivsütt kasutatakse ka biogaasi filtreerimiseks. Biogaas eraldub biomaterjali lagunemisel hapnikuvabas keskkonnas ning seda saab kasutada kütusena. Filtreerimata biogaasis on aga peale kütuseks sobiva aine **X** ja teiste lisandite ka äärmiselt mürgine aine **Y**, mille segu õhuga on plahvatusohtlik. Ühendi **Y** põlemisel eraldub happevihmasid põhjustav binaarne gaas, mida moodustavate elementide massiprotsentide suhe on 1:1. Ühend **X** on kasvuhoonegaas ning maagaasi lihtsaim kütusena kasutatav komponent.

f) Kirjuta gaaside **X** ja **Y** tasakaalustatud põlemisreaktsioonide võrrandid. (1)

g) Kirjuta leeliselise aktiivsöe pinnal ühendiga **Y** toimuva reaktsiooni võrrand. (0,5)

Aktiivsöega saab eemaldada ka kraanivees lahustunud kloori. Vees lahustunud kloor disproportsioneerub vee toimel kaheks ühendiks: hüpokloorishappeks (HOCl) ning tugevaks binaarseks happeks. *Vihje: disproportsioneerumisreaktsioonis käitub klooriaatom nii redutseerijana kui ka oksüdeerijana.*

h) **i)** Kirjuta ja tasakaalusta kloori disproportsioneerumisreaktsioon vees ning **ii)** märgi kloori oksüdatsioonastmed kõikides kloori sisaldavates ühendites. (2)

Kloori eemaldamise efektiivsus sõltub vee pH tasemest. See tuleneb sellest, et hüpokloorishape on nõrk hape ning dissotsieerub vaid osaliselt. Vee pH tase mõjutab dissotsiatsiooni toimumise määra. Happe dissotsiatsioon on pöörduv ning tasakaaluline protsess. Le Chatelier'i printsiibi

järgi nihkub välisteguri muutmisel tasakaal alati selle reaktsiooni toimumise suunas, mis vähendab süsteemis välisteguri mõjul tekkinud muutust. Näiteks ühe lähteaine lisamisel (selle kontsentratsiooni suurendamisel) kiireneb lähteainete vaheline reaktsioon ja saaduse kontsentratsioon hakkab seetõttu kasvama. Tabelis on toodud hüpokloorishappe ning hüpokloritiooni mooliprotsendid erinevate pH väärtuste juures toatemperatuuril.

pH	%mol hüpokloorishape	%mol hüpokloriitioon
4	100	0
6	97	3
8	23	77
10	0	100

- i)** Kasutades Le Chatelier'i printsiipi, põhjenda hüpokloorishappe ja hüpokloritiooni suhte muutust pH tõstmisel. (3,5)
- pH mõju filtreerimisele tuleneb sellest, et aktiivsöe vastastikmõju laenguga osakestega on nõrgem kui laenguta osakestega. Aktiivsöe pinnal redutseeruvad nii hape kui ka happeanioon, kuid hape redutseerub vastavast anioonist kiiremini. Oletame, et happemolekul redutseerub ioonist 3,0 korda kiiremini.
- j)** Nõrgalt happelist vett (pH = 6) filtreeriti, kasutades 4,5 g aktiivsütt eripinnaga 2900 m²/g. Nõrgalt aluselist vett (pH = 8) filtreeriti uuel aktiivsöefiltril eripinnaga 3200 m²/g. Kui palju värsket aktiivsütt (eripinnaga 3200 m²/g) oleks vaja, et leeliselise vee filtreerimine oleks sama kiire kui sama koguse happelise vee filtreerimine? (3,5)
- Oleta, et pH filtreerimisel ei muutu.