




2022/23. öa keemiaolümpiaadi piirkonnavooru ülesanded

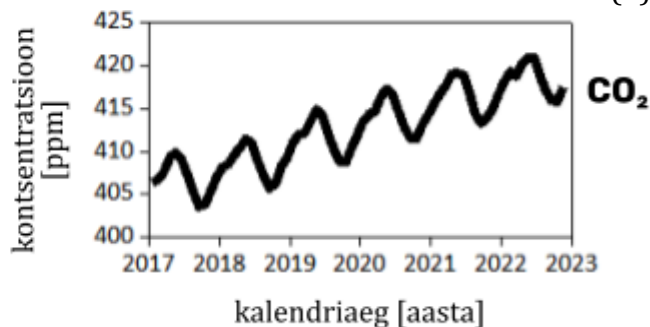
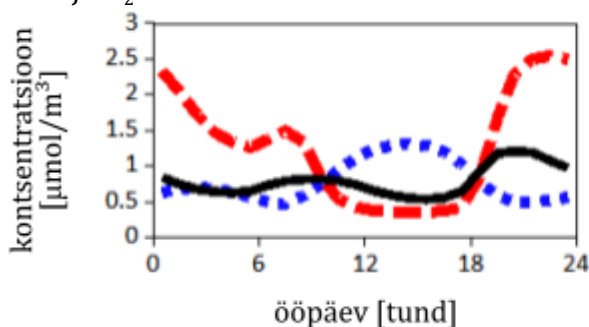
10. klass

Ülesanne 1. Õhku saastavad gaasid (10 p)

- a) Vali antud loetelust gaasid, mis vees lahustamisel muudavad vesilahuse **i)** happeliseks, **ii)** aluseliseks:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ . (2,5)
- b) Vali üks õige vastus  $\text{SO}_2$  ja  $\text{NO}_2$  looduslike allikate kohta:  
**1)** vulkaanid ja äikesed; **2)** maavärinad ja üleujutused;  
**3)** põuad ja külmad; **4)** päikesevarjutused ja looded. (1)
- c) Märki tabelis "+" kui ohutusmärk veerus kirjeldab gaasi reas.

			
$\text{CO}_2$			
$\text{NO}_2$			+
$\text{SO}_2$			

Üheks oluliseks  $\text{NO}$  ja  $\text{NO}_2$  kunstlikuks allikaks on transport. Linnaõhus reageerib  $\text{NO}$  osooniga, moodustades  $\text{NO}_2$ . Osoon ( $\text{O}_3$ ) tekib õhus *fotokeemiliselt* ehk päikesevalguse mõjul. Osoon oksüdeerib  $\text{NO}_2$  radikaaliks  $\text{NO}_3$ , mis muutub aeglaselt  $\text{HNO}_3$ -ks või laguneb *fotokeemiliselt*  $\text{NO}$ -ks ja  $\text{O}_2$ -ks. (2)



- d) Tuvasta **A**, **B** ja **C** graafikul 1, mis näitavad  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  ja  $\text{O}_3$  kontsentratsiooni muutust ööpäeva jooksul. (1,5)

Viimastel aastakümnetel on tööstuslik  $\text{SO}_2$ -saaste märgatavalt vähenenud küttegaasi väävlitustamise abil.

- e) Vali ühend, mida toodetakse Euroopas peamiselt küttegaasist pärinevast  $\text{SO}_2$ -st:  
**1)**  $\text{CaS}$ , **2)**  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , **3)**  $\text{CaSO}_3$ , **4)**  $\text{CaSO}_2$ . (1)
- f) Vali kaks väidet, mis kirjeldavad graafikul 2 näidatud  $\text{CO}_2$  kontsentratsiooni muutumist aastaaja jooksul: **1)**  $\text{CO}_2$  kontsentratsioon väheneb, kui põhjapoolkeral on suvi; **2)**  $\text{CO}_2$  kontsentratsioon väheneb, kui lõunapoolkeral on suvi; **3)**  $\text{CO}_2$  kontsentratsioon suureneb aastate jooksul; **4)**  $\text{CO}_2$  kontsentratsioon väheneb aastate jooksul. (1)
- g) Vali põhjalikum selgitus  $\text{CO}_2$  kontsentratsiooni hooajalise muutumise kohta: **1)** hooajalisus on seotud suvepuhkustega ja reisimisega; **2)** hooajalisus on tingitud biomassi jaotumisest põhja- ja lõunapoolkera vahel; **3)** Hooajalisus on tingitud ookeani pindala erinevusest põhja- ja lõunapoolkeral. (1)

Ülesanne 2. "Halvale tee" (10 p)

Keemiaõpetaja Valter Valge kohtus üle pika aja oma vana õpilase Jessega ning vanade aegade meenutamiseks otsustas ta näidata talle ühte keemiatrikki. Ettevalmistusena lahustas ta elavhõbeda lämmastikhappes, saades lämmastikoksiidi, vee ja soola **A** (**reaktsioon 1**). Ta lahustas soola **A** lämmastikhappe ja etanooli segus ning selle tulemusel tekkisid sool **B** ( $\text{Hg}$  massiprocent  $w_{\text{Hg}} = 70,5\%$ ), vesi ja  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (**reaktsioon 2**). Olles eraldanud soola **B**, näitas ta trikina Jessele, kuidas sool **B** kuumutamisel ja füüsiliste löökide korral plahvatuslikult laguneb.

Sool **B** võib laguneda mitmel erineval moodusel:

- Süsinikoksiidiks, gaasiliseks lihtaineks **C** ja elavhõbedaks (**reaktsioon 3**);
  - Tsüaniidiks **D**, elavhõbedaks, gaasiliseks lihtaineks **C** ja gaasiks **E** (**reaktsioon 4**);
  - Soolaks **F**, mis koosneb samadest aatomitest kui sool **B** (**reaktsioon 5**).
- a) Tuvasta ainete **A–F** valemid. (3)
- b) Kirjuta reaktsioonide **1–5** kohta tasakaalustatud reaktsioonivõrrandid. (5)
- c) Kirjuta ainete **B** ja **F** struktuurivalemid. (2)

### Ülesanne 3. Aktiivne metall (12 p)

Metalli **A** saadakse põhiliselt ainetest **B** ja **C**. Hüdroksiidi **B** kuumutamisel (**reaktsioon 1**) tekivad ained **D** (**A** massiprotent  $w_A = 60,3\%$ ) ja **F**. Soola **C** kuumutamisel (**reaktsioon 2**) tekivad aine **D** ja gaas **E**, mis muudab niiske lakmuspaberi punaseks. Metall **A** põleb hästi õhu käes ning seda ei saa kustutada kasutades vett ega süsihappegaasil põhinevat tulekustutit, sest metall **A** reageerib mõlemaga. Metall **A** reaktsioonil veega (**reaktsioon 3**) tekib aine **B** ja gaas **G**, mis saab hapnikuga edasi reageerida (**reaktsioon 4**). Metall **A** reaktsioonil süsihappegaasiga (**reaktsioon 5**) tekivad ained **D** ja **H**. Põlemisel **A** reageerib ka gaasiga **I** (**reaktsioon 6**), mis toatemperatuuril reageerib vaid metalliga **J** (**reaktsioon 7**).

- a) Kirjuta ainete **A–J** valemid. (5)  
b) Kirjuta reaktsioonide **1–7** tasakaalustatud reaktsioonivõrrandid. (7)

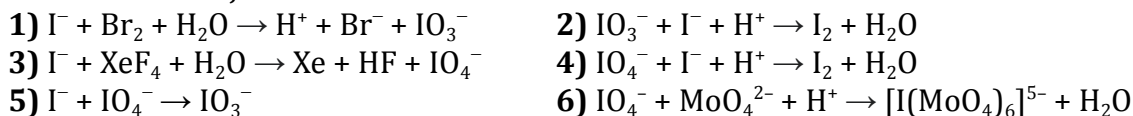
### Ülesanne 4. Jodomeetria (9 p)

*Meetod 1.* Niinimetatud Lipierti reaktsioon on ajalooliselt üks esimesi võimendusreaktsioone – reaktsioon, mis võimaldab suurendada tiitrimise tundlikkust. See hõlmab jodiidi hulga määramist jodaadiks oksüdeerimise teel, millele järgneb jodiidi ülejäägi lisamine ja hapestamine, et vabastada kuus joodiaatomit iga algselt olemasoleva jodiidiooni kohta, mis vastab 6-kordsele võimendusele.

*Meetod 2.* 8-kordne võimendus saavutatakse kasutades ksenoondifluoriidi, et oksüdeerida jodiidi perjodaadiks, mis edasi muundatakse joodiks jodiidi lisamise kaudu.

*Meetod 3.* Veelgi suurem võimendus saavutatakse, kui jodiid oksüdeeritakse perjodaadiga jodaadiks, mis omakorda muundatakse edasi joodiks. Üleliigne perjodaat maskeeritakse molübdaadiga.

- a) Tasakaalusta kirjeldatud ioonvõrrandid: (5)



- b) Kirjuta meetodite **1–3** summaarsed ioonvõrrandid, kui iga meetodi puhul määratakse joodikontsentratsioon tiosulfaadiga tiitrimise teel:  $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ . (1,5)

- c) Tuvasta kolmanda meetodi võimenduse kordsus. (0,5)

Hüdrasiini soola sisaldavat proovilahust töödeldi vesinikkarbonaadi ja joodi lahustega. Toimus reaktsioon:  $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{I}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{I}^-$ . Joodi ülejääk eemaldati kloroformiga ja tekkinud jodiidilahust töödeldi broomiveega ( $\text{Br}_2$ ). Broomi ülejääk eemaldati sipelghappe lisamise kaudu. Pärast jodiidilahuse lisamist tiitriti vabanenud joodi  $0,01000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  lahusega tärglisindikaatori juuresolekul.

- d) Arvuta  $\text{N}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$  mass (g) proovilahuses, kui tiitrimiseks kuulus  $6,41 \text{ cm}^3$   $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  lahust. (2)

### Ülesanne 5. Vesinikuenergeetika (9 p)

Energiasalvestus vesinikkütusena on viimastel aastakümnetel olnud üks huvipakkuvamaid valdkondi elektrokeemias, kuna järjest rohkem ettevõtteid veonduses, ehituses ja tööstuses otsivad keskkonnasõbralikumaid alternatiive naftatoodetele. Hetkel kasutatakse enim leelisvee-, polümeerelektrolüütmembraan- (PEM) ja tahkeoksiidielektrolüüsitehnikaid.

Neist lihtsaim leelisvee elektrolüüsimeetodika on samuti odavaim ja 60%-lise efektiivsusega. Elektrolüüser täidetakse NaOH või KOH 20%–30%-lise lahusega ning katoodi- ja anoodiruumid eraldatakse poolläbilaskva membraaniga. Katoodil eraldub vesinik ning kõrvalsaadusena tekkinud hüdroksiidioon liigub anoodile, kus ta oksüdeerub hapnikuks.

- a) Kirjuta leelisvee-elektrolüüseri anoodil ja katoodil toimuvad tasakaalustatud poolreaktsioonivõrrandid. (2)

- b) Arvuta, kui palju aega kulub 20%-lise KOH lahuse elektrolüüsiks 10 A juures, et saada 1,0 Nm<sup>3</sup> vesinikku, kui elektrolüüseri voolutarbimise efektiivsus on 70%? 1 Nm<sup>3</sup> on ruumalaühik, mille täidab hulk gaasi, mis normaaltingimustel (0 °C ja 1 atm) täidaks 1 m<sup>3</sup>. Eeldada, et gaasiline H<sub>2</sub> allub ideaalgaasi olekuvõrrandile, 1 atm = 101325 Pa,  $F = 96485 \text{ A}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $V_M = 22,4 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ . (1)

Polümeerelektrolüütmembraaniga elektrolüüserid on kallimad ja tööstuses vähem levinud, aga töötavad kõrgema efektiivsusega kui leelisvee elektrolüüserid (kuni 85%). Anoodil toimub vee oksüdeerumine hapnikuks ning tekkinud prootonid läbivad membraani, peale mida nad redutseeritakse vesinikuks. PEM elektrolüüser koosneb tavaliselt mitmetest rakkudest, kus toimuvad eraldiseisvad elektrolüüsireaktsioonid ning teoreetiline vesiniku tootmiskiirus sõltub võrdeliselt rakkude arvust.

- c) Kirjuta PEM-elektrolüüseri anoodil ja katoodil toimuvad tasakaalustatud poolreaktsioonivõrrandid. (2)

- d) Arvuta teoreetiline vesiniku tootmiskiirus (Nm<sup>3</sup>/h), kui elektrolüüser koosneb 8 rakust ning igaüks neist töötab 124 A juures. Arvuta voolutarbimise efektiivsus, kui tegelik vesiniku tootmiskiirus on 0,360 Nm<sup>3</sup>/h. (2)

Tahkeoksiidielektrolüüserites kasutatakse oksiidioone juhtiva membraani töötamistemperatuuril 700–1000 °C. Katoodil toimub vee redutseerumine ning tekkinud oksiidioon läbib membraani, kus ta oksüdeerub hapnikuks.

- e) Kirjuta tahkeoksiidielektrolüüseri anoodil ja katoodil toimuvad tasakaalustatud poolreaktsioonivõrrandid. (2)

### Ülesanne 6. Süsiniku pinnakeemia (20 p)

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

2004. aastal eraldasid A. Geim ja K. Novoselov eriti huvipakkuva süsiniku allotroobi – grafeeni. Grafeen on märkimisväärselt 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 pliitsiga kirjutada: grafiidist otsa paberi vastu hõõrdumisel eralduvad grafeeni kihid jäävad paberi peale.

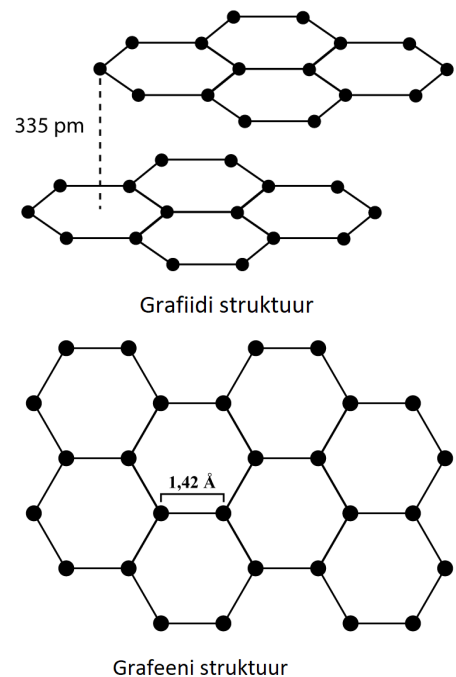
- a) Olgu silindrikujulise puhtast grafiidist koosneva pliitsisüdamikü kõrgus 11 cm ja läbimõõt 1,0 mm. Kui suure pindala saaks selle pliitsiga katta ühe grafeenikihiga? (1,5)

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

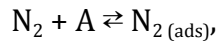
- b) Arvuta grafeeni eripind  $\sigma_g$  (m<sup>2</sup>/g). (2)

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  $N_{2(\text{ads})}$  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 ka, et adsorbeeritud molekulide vahel puuduvad vastastikmõjud ning need ei saa adsorptsioonitsentrite vahel materjali pinnal liikuda. Langmuiri võrrand, mis kirjeldab adsorbendi pinna täitumisastet  $\theta$  funktsioonina gaasi rõhust, on antud kui:

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

kus  $\theta$  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  $r_d$ :

$$r_a = k_a p[A],$$

$$r_d = k_d [N_{2(\text{ads})}],$$

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

**c)** Tõesta, lähtudes adsorbeerumis- ja desorbeerumisprotsesside kiirusvõrranditest ning tekstis toodud eeldustest, et täitumisaste  $\theta$  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  $\theta$  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  $\sigma_a$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) 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 oksüdatsioonistmed 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 hüpokloriitiooni 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 hüpokloriitiooni 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 m<sup>2</sup>/g. Nõrgalt aluselist vett (pH = 8) filtreeriti uuel aktiivsöefiltril eripinnaga 3200 m<sup>2</sup>/g. Kui palju värsket aktiivsütt (eripinnaga 3200 m<sup>2</sup>/g) oleks vaja, et leeliselise vee filtreerimine oleks sama kiire kui sama koguse happelise vee filtreerimine? (3,5)  
Oleta, et pH filtreerimisel ei muutu.