

2023/24. õa keemiaolümpiaadi lahtise võistluse ülesanded  
Noorem rühm (9. ja 10. klass)  
30. september 2023

**1. Koodid ja paroolid (10 p)**

Keemiahuvilise Maria numbrimälu ei ole kõige parem, samas geograafia ja keemia on talle elementaarsed. Seega on ta panga PINide, luku- ja uksekoodide paremaks meeldejätmiseks välja mõelnud süsteemi. Nimelt seob Maria iga numbrikoodi mingi ingliskeelse linna või riigi nimega, mida saab kirjutada keemiliste elementide sümbolite abil. Kui on vaja sisestada kood, siis meenutab Maria sellele vastava linna või riigi ingliskeelset nime, mille ta teisendab silmapilkselt keemiliste elementide aatomnumbriteks. Näiteks Paris = P Ar I S = 15185316.

**a)** Täida koodide tabel vastavalt Maria süsteemile. (5)

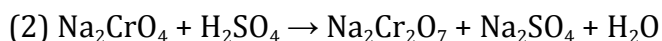
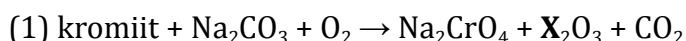
Linn/riik		Athens		Argentina	
Kood	56837		988758		1473115875

Kuna see süsteem koosneb ainult numbritest, siis virtuaalmaailma paroolide puhul see paraku turvariskide tõttu ei töötaks. Seepärast lisab Maria veebiparoolidele ette sõna Chisinau. Kusjuures see sõna, mis on ka Moldova pealinna nimeks, on eriline, sest selles sisalduvate keemiliste elementide sümbolite abil on võimalik moodustada mitmeid erinevaid keemilisi ühendeid.

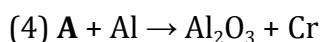
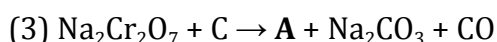
**b)** Moodusta Chisinau linna nimes sisalduvate keemiliste elementide sümbolitest 5 erinevat *binaarset* ühendit, milles elementide oksüdatsiooniastmed on  $-4, -3, -2, -1, -1, +1, +1, +3, +4$  ja  $+4$ . Iga elementi võib kasutada ainult üks kord. Ühendite valemities ei tohiks olla rohkem kui kolm aatomit. (5)

**2. Kroomi tootmine (10 p)**

Kroomi (Cr) peetakse Euroopa Liidus kriitiliselt oluliseks tooraineks (CRM), kuna selle peamise maagi, kromiidi, varusid leidub peamiselt väljaspool Euroopat. Kroomi massiprotsendiline sisaldus puhtas kromiidis on 46,46%. Kroomit koosneb kahest metallioksiidist: amfoteersest kroomi oksiidist **A** ning elemendi **X** oksiidist, mis eraldatakse keemilise töötlemise käigus üksteisest. Esmalt segatakse peenestatud kromiit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  liiaga ning saadud segu röstitakse õhuhapniku voolus  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  juures (reaktsioon 1). Seejärel valmistatakse leotumisprotsessi käigus  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  vesilahus, mille hapestamisel muudetakse kromaatioonid dikromaatioonideks (reaktsioon 2).



$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  edasisel redutseerimisel süsinikuga moodustub oksiid **A** (reaktsioon 3). Viimaks eraldatakse metalliline kroom oksiidi **A** aluminotermilisel töötlemisel (reaktsioon 4).



**a)** Tuvasta kromiidi valem. (2)

**b)** Tasakaalusta reaktsioonivõrrandid 1–4. (4)

**c)** Arvuta, mitu kg kroomi saab teoreetiliselt eraldada 1,0 tonnist kromiidist. (2)

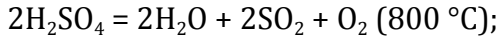
Tuntud meetoditega kroomi tootmine saastab keskkonda, kuna tootmisprotsessi käigus eraldub märkimisväärne kogus süsinikdioksiidi.

**d)** Arvuta, mitu kg süsinikdioksiidi eraldub 1,0 tonnist kromiidist reaktsioonides 1 ja 3, kui eralduv CO oksüdeerub õhuhapniku toimel  $\text{CO}_2$ -ks. (2)

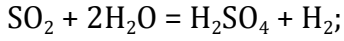
### 3. Termotsükliid (10 p)

Parempoolne diagramm ja järgmised reaktsioonid kirjeldavad kahestmelist  $\text{H}_2\text{S}$ -i termokeemilist tsükliid, mille käigus vesi lõheneb  $\text{H}_2$ -ks ja  $\text{O}_2$ -ks.

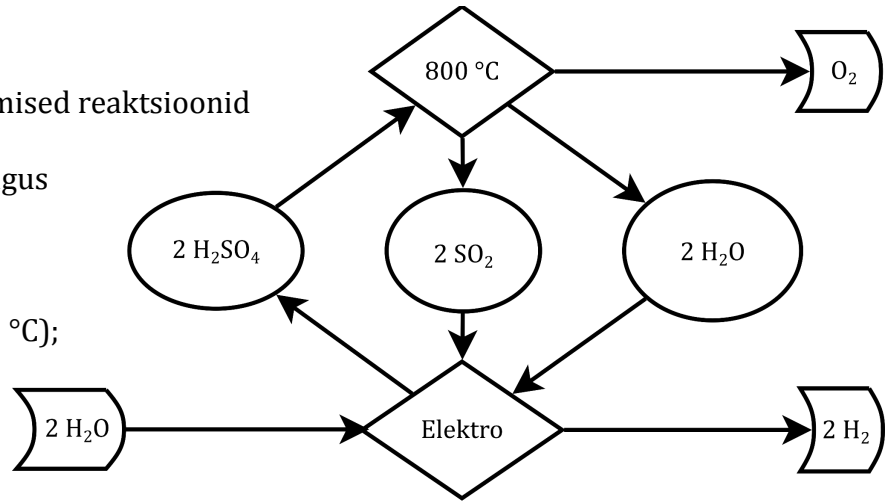
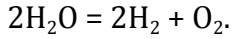
*Termokeemiline dissotsiatsioon:*



*Elektrolüüs:*

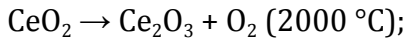


*Summaarne reaktsioon:*

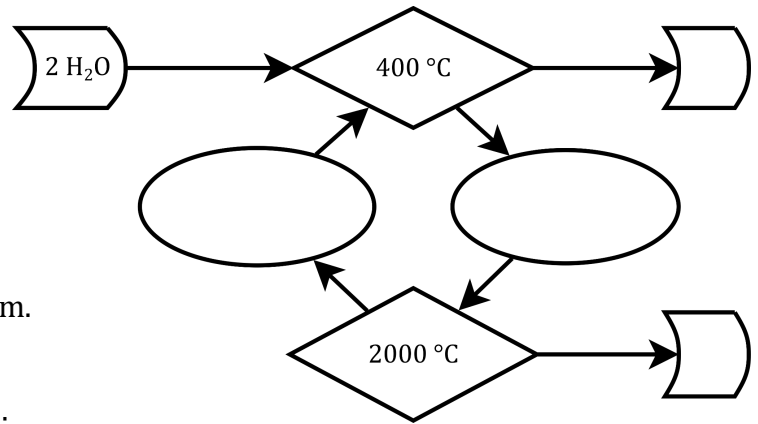


- a) Täida Ce(III)-Ce(IV) tsükliid kirjeldav diagramm.

*Termokeemiline dissotsiatsioon:*

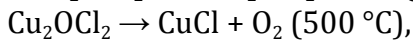
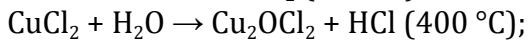


*Hüdrolüüs:*

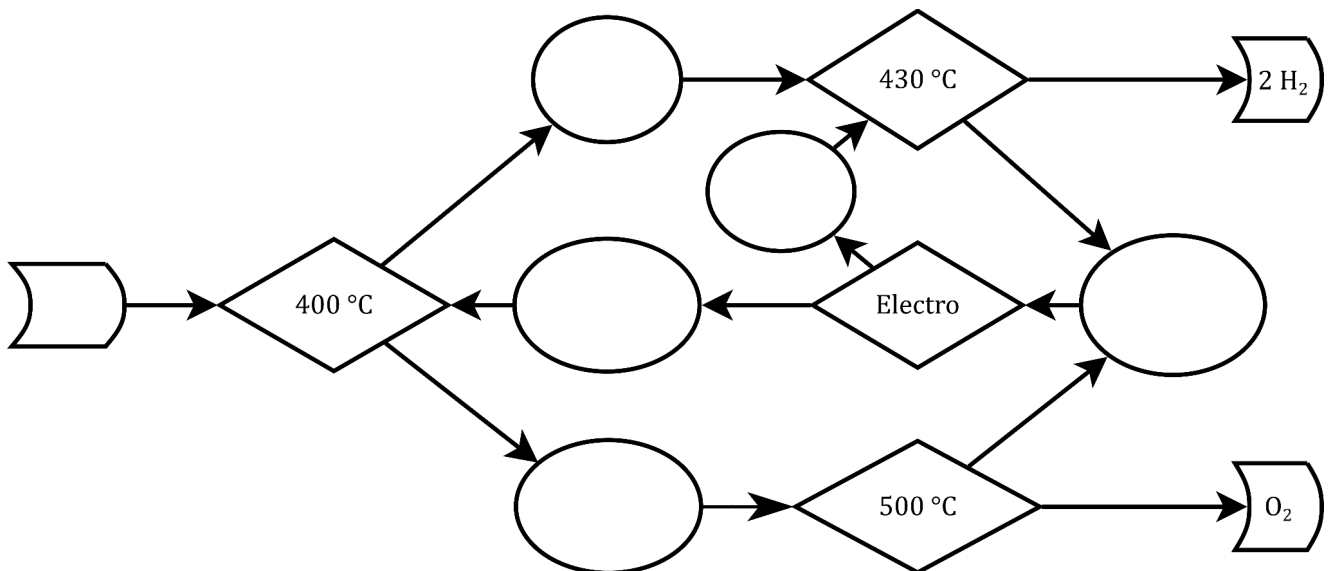
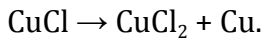


- b) Täida Cu-Cl<sub>2</sub> tsükliid kirjeldav diagramm.

*Termokeemiline dissotsiatsioon:*



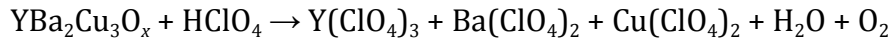
*Elektrolüüs:*



#### 4. Ülijuhi tiitrimine (10 p)

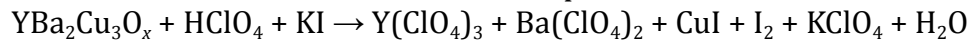
Suur läbimurre kõrge temperatuuriga ülijuhtide (HTS) tehnoloogias toimus 1987. aastal, kui avastati  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , ühend, milles vasel on kaks erinevat oksüdatsiooniastet (+2 ja +3). See materjal kaotab kuumutamisel kergesti hapnikku, tekitades erinevaid ühendeid üldvalemiga  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . Ülijuhtivust täheldatakse ainult siis, kui  $x$  väärtus on teatud kindlas vahemikus. Vase keskmist oksüdatsiooniastet võib kirjutada kujul  $(2+p)$ .  $x$  ja  $p$  väärtusi saab määrata kahe eksperimentaalse protseduuri abil. Protseduuri **A** puhul lahustatakse proov massiga  $m_A$   $\text{HClO}_4$  lahuses. Seejärel lisatakse liias KI lahus ja moodustunud jood tiitritakse  $V_A$   $\text{cm}^3$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  standardlahusega. Protseduuri **B** puhul lahustatakse proov massiga  $m_B$  KI ja  $\text{HClO}_4$  lahuses. Seejärel moodustunud jood tiitritakse  $V_B$   $\text{cm}^3$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  standardlahusega.

a) Tasakaalusta  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  lahustamise reaktsioon protseduuris **A**: (2)



b) Lõpeta ja tasakaalusta reaktsioonid: **i)**  $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- \rightarrow \dots + \dots$ , **ii)**  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \dots \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ . (2)

c) Tasakaalusta  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  lahustamise reaktsioon protseduuris **B**: (2)



d) Arvuta HTS valem, kui  $m_A = 0,1229$  g,  $V_A = 15,13$   $\text{cm}^3$ ,  $m_B = 0,1335$  g ja  $V_B = 19,72$   $\text{cm}^3$ . (4)

#### 5. Välgu elektrokeemia (10 p)

Välk on looduslik elektriline nähtus, mida tavaliselt täheldatakse pilvede ja maapinna vahel. Pilve sees mõjutavad elektrilise laengu jaotumist mitmed tegurid nagu temperatuur ja veeosakeste, sealhulgas tilkade ja helveste suurus. Negatiivse välgu puhul esineb selge laengu eraldumise nähtus: soojemad ja kergemad osakesed tõusevad pilve tippu, kandes positiivset laengut, samas kui külmemad ja raskemad osakesed vajuvad põhja, kogudes negatiivset laengut. Sellise laengu eraldumise tagajärjel tekkiv elektriväli mõjutab ionide jaotumist maapinnalähedases pinnases ja vees. Tüüpiline negatiivne välgulöök kannab voolu 30 kC/s ja kestab 30  $\mu\text{s}$ . Hoolimata sellest, et potentsiaalierinevus ulatub 300 MV-ni, taastub nii pilve kui ka maapinna elektroneutraalsus järgnevate laengu neutraliseerimise protsesside, näiteks positiivse välgu ja redoksreaktsioonide kaudu.

a) Arvuta  $\text{Mn}^{2+}$  mass (mg) mis moodustub  $\text{MnO}_2$  redutseerimisel elektronide poolt, mis tekitavad tüüpilise negatiivse välgu kiirguse käigus:  $\text{MnO}_2 + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ . Vihje: üks mool sisaldab  $6,022 \cdot 10^{23}$  elektroni ja iga elektron kannab  $1,602 \cdot 10^{-19}$  C laengut. (2)

Energiasalvestus tehnoloogia esirinnas on Eesti ettevõtte Skeleton Technologies. Siin on ühe superkondensaatori spetsifikatsioonid. Pinge: 2,85 V, mass: 530 g, erienergia (energia massiühiku kohta): 6,80 Wh/kg. Superkondensaator on silinder, mille läbimõõt on 60,2 mm ja kõrgus 138 mm.

b) Arvuta, mitu korda on laengutihedus (laengu hulk ruumalaühiku kohta) SkeletonTechi kaubanduslikus superkondensaatoris suurem, kui laengutihedus pilves, mis on hinnanguliselt 2,0 nC/ $\text{m}^3$  Vihjed: salvestatud energia on proportsionaalne laengu ja pingega; silindri ruumala on proportsionaalne selle kõrguse ja aluse pindalaga. (2)

Kuigi inimtekkeline tehnoloogia võib tunduda arenenud, ületab üksiku välgu puhas energia kondensaatorite ja patareide energiat. Illustreerimiseks kujutage ette professor Dumbledore'i, kes kasutab oma deluminaatorit, et rakendada välgu energiat energiakuulide kujul. Oleta, et iga kuuli laengutihedus on  $10^5$  mAh/kg, pinge 1,5 V ja mass 11 g (sarnaselt tavalise AAA patareiga).

c) Arvuta energiakuulide arv, mis on vajalik ühe välgulöögi energia vastavuseks ja määrake välgulöökidest arv, mis on vajalik ühe kuuli salvestatud laengu vastavuseks. (2)

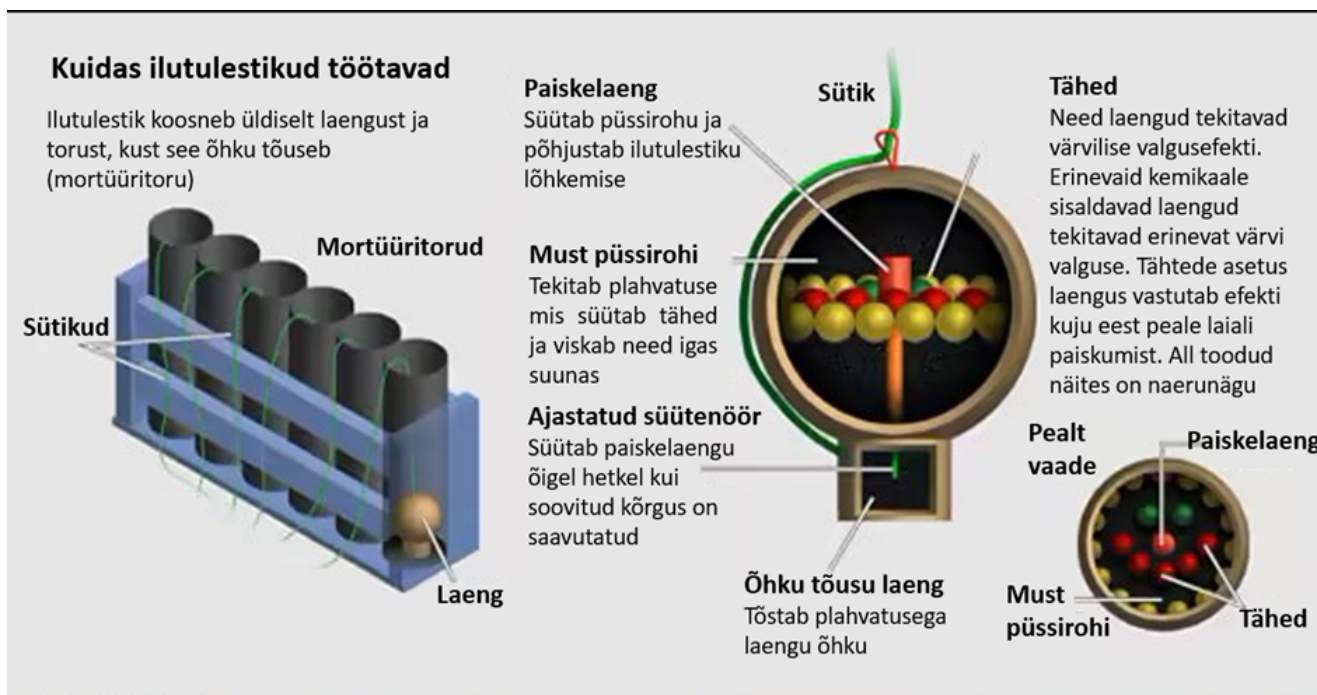
d) Arvuta välgulöökidest arv, mille energiat tuleb iga päev koguda, et katta Eesti majapidamiste aastane energiatarbimine, mis on 11 TWh. Oleta, et majapidamisi on ligikaudu 560 tuhat ja et välgulöögi energiat on teoreetiliselt võimalik muundada kasulikuks energiaks 1%-lise tootlikkusega. 1 aasta = 365,25 päeva. (2)

Äikese ajal tekkiv tohutu soojus käivitab mitmesuguseid keemilisi reaktsioone.

e) Kirjuta NO ja  $\text{O}_3$  tasakaalustatud keemilised tekke võrrandid. (2)

## 6. Ilutulestike keemia (10 p)

Ilutulestikke on kasutatud erinevate pidustuste ja sündmuste puhul väga pikka aega. Esimesed ilutulestikud leiutati Songi dünastia ajal Hiinas (960–1279). Ilutulestiku tööprintsibi taga on põlemisreaktsioon. Lihtsalt võttes koosnevad ilutulestikud kütusest, oksüdeerijast, siduvast ainetest, värvi andvatest ainetest ja vajadusel ka kloori doonoritest, et tõsta värvi intensiivsust.

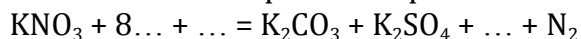


Oksüdeerijana kasutatakse väga tihti  $\text{KNO}_3$ , kuid seda saab osaliselt asendada ka teiste oksüdeerijatega nagu  $\text{KClO}_x$  ja  $\text{KClO}_y$ .

a) Arvuta  $x$  ja  $y$  kui Cl sisaldus nendes soolades on 28,93% ning 25,59%. (2)

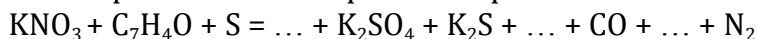
Kütusena kasutatakse üldjuhul musta püssirohtu, mis koosneb kaaliumnitraadist (75%), söest (15%) ja väävlist (10%).

b) Lõpeta ja tasakaalusta lihtsustatud musta püssirohu põlemisreaktsioon: (2)

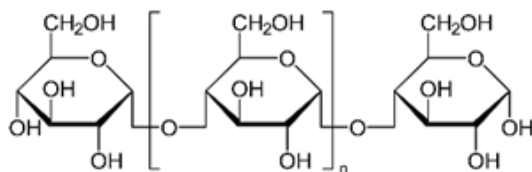


Söe täpsem empiiriline valem on  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}$ .

c) Lõpeta ja tasakaalusta täpsustatud musta püssirohu põlemisreaktsioon: (2)

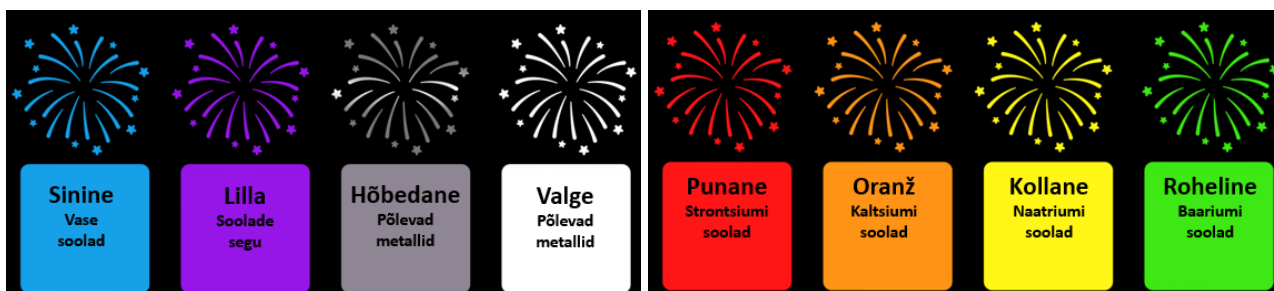


Polüsahhariidi dekstriin (vt joonist) kasutatakse sideainena püssirohu ja muude ainete kooshoidmiseks.



d) Kirjuta dekstriini empiiriline valem. (2)

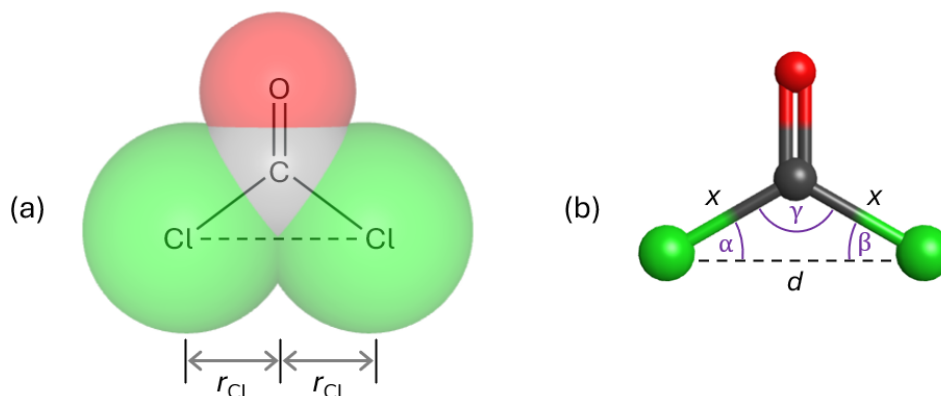
Värvi andvate ainetena kasutatakse peamiselt erinevaid klooriga sooli, nitraate, sulfaate ja karbonaate.



- e) Kirjuta metallide sümbolid, mille soolade segu põleb lilla leegiga. (1)  
 f) Kirjuta metallide sümbolid, mida kasutades on ilutulestiku efektid valget värvi. (1)

## 7. Molekulide geomeetria (10 p)

1950ndate lõpuaastatel välja töötatud valentskihi elektronipaaride tõukumise mudel ehk VSEPR-mudel võimaldab hinnata erineva elektronasetusega molekulide kuju. VSEPR-valem  $AX_nE_m$  annab aimu molekuli keskse aatomiga A seotud kõrvalrühmade ehk ligandide X arvust ning kesksele aatomile lokaliseerunud vabadest elektronpaaridest E. Kuigi VSEPR-teooria aitab ennustada elektronide tõukumisest põhjustatud sidemetevaheliste nurkade muutuse seaduspärasust, jääb nende täpne väärtus siiski teadmata. Kaasaegsem ligandi tiheda pakkimise mudel ehk LCP-mudel võimaldab üsna täpselt arvutada sidemetevaheliste nurkade suuruseid. Mudeli kohaselt on aatomit A ümbritsevatel sfäärilistel ligandidel kindel raadius  $r$  (joonis a). Samaväärsete ligandide X–X omavaheline kaugus  $d$  on konstantne, olenemata aatomi A koordinaatsiooni arvust  $n+m$  (joonis b). A–X sideme pikkus  $x$  on leitav antud kolmnurga koosinusteoreemist tuletatud valemiga:  $d = 2x \cdot \sin(\gamma/2)$ .



- a) Määra  $CF_3^+$ ,  $PF_3$ ,  $SCl_4$ ,  $SCl_2$ ,  $CBr_4$  molekulidele ja ioonidele vastavad  $AX_nE_m$ -valemid. (5)

Süsinik moodustab halogeenidega karbonüüldihaliide valemiga  $COX_2$  ( $X = F, Cl, Br$ ), millest tuntuim on I maailmasõjas kasutusel olnud mürggaas fosgeen  $COCl_2$ .


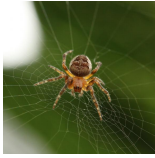

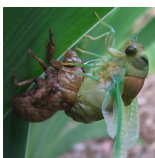


- b) Kuidas muutub molekulide C–X sideme pikkus ja X–C–X sidemetevahelise nurga suurus reas  $COF_2 \rightarrow COCl_2 \rightarrow COBr_2$ ? (2)

Tetraeedrilise elektronasetusega  $PF_4^+$  ioonis on kõrvuti asetsevate fluori aatomite vahekaugus  $d_{F-F}$  238,0 pm ja P–F sideme pikkus 145,7 pm.

- c) Arvuta P–F sideme pikkus  $POF_3$  (fosforüülfluoriid) molekulis, mille F–P–F sidemetevaheline nurk on  $101,1^\circ$ . Anna lõppvastus ongströmidest ( $1 \text{ \AA} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ), mida kasutatakse keemias aatomitevaheliste keemiliste sidemete pikkuse määratlemisel. (3)

### 8. Loomade "majad" (10 p)

Kuus ainulaadset organismi on erinevaid materjale kasutades kujundanud endale sobiva iselaadi "maja." Kasuta oma keemiateadmisi ja loogilist mõtlemist, et täita tabelis olevad lüngad.

Loom	Looma foto	"Maja" tüüp	Materjali nimetus	Lihtsustatud ühendi valem	Keemilise ühendi klass
					Rasvhappe ester
					Valk (peamiselt glütsiin jaalaniin)
				CaCO <sub>3</sub>	
		Eksoskelett		(C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> N) <sub>n</sub>	
Radiolaaria				SiO <sub>2</sub>	
		Eksoskelett	Tselestiin		Sool

### 9. Elementaarne sudoku (10 p)

O	Be				Al	Ge	Kr	As
	B			Ar	Si			Ca
C		Ne	P					K
Sr		Sb	Rn				Te	I
		In		At		Rb	Sr	
I	Rb		Tl		Ba			Xe
Li	Ne			S		Ca		Ga
	O	Be	Si		Ar		K	
		F		Al	Na		Ge	

Lahenda keemiline sudoku kirjutades tühjade ruutude sisse elementide sümbolid. Keemiline sudoku on elementide paigutamise mõistatus, mis põhineb 9×9 ruudustikul (72 ruutu täitmiseks), mis on jagatud üheksasse tulpa ja üheksasse ritta ning üheksasse 3×3 ploki, sisaldades mõningaid etteantud sümboleid ja 9 musta tühimikku. Iga rida, veerg ja 3×3 plokk sisaldab ühte elementi rühmadest 1–8. Igas 3×3 plokkis on rühmade 1–8 elemendid samast perioodist.