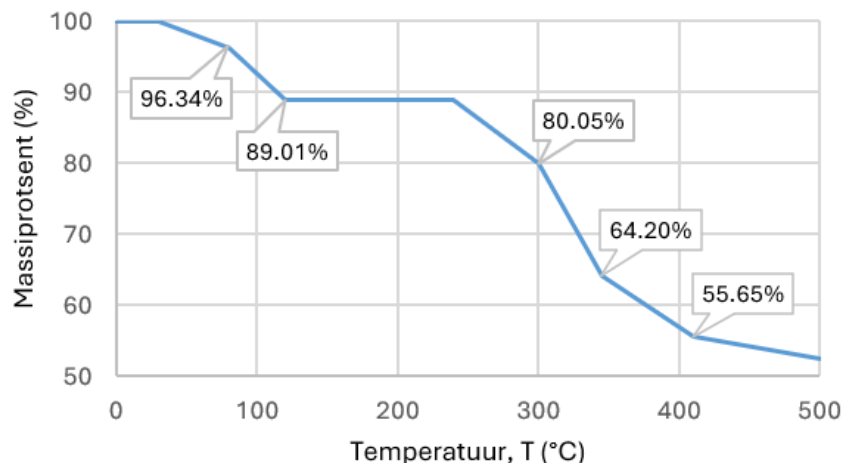


2023/24. öa keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded  
9.–10. klass

1. Tundmatu komplekssool

(10 p)

Termogravimeetria (TG) on kvantitatiivne analüüsimeetod, mille abil saab uurida kristallhüdraatide termilist stabiilsust. Kristallhüdraadid on kristalsed ühendid, mille koostisesse kuuluvad vee molekulid. Sellist tahkes olekus vett nimetatakse kristallveeks. TG analüüsi käigus määratakse analüüdi proovi massi muutust temperatuuri järk-järgulisel tõstmisel inertses hapnikuvabas atmosfääris. Alloleval graafikul on kujutatud komplekssoola **A** kristallhüdraadi  $A \cdot xH_2O$  ( $M = 491,2 \text{ g mol}^{-1}$ ) 5-etapilist termogravimeetrilist lagunemisprotsessi temperatuurivahemikus 30–410 °C.



TG analüüsi läbiviimiseks kaaluti 25,00 mg kristallhüdraati  $A \cdot xH_2O$ . Leiti, et temperatuuril 30–120 °C eraldub kahes etapis kogu kristallhüdraadis sisalduv kristallvesi.

a) Arvuta kordaja  $x$  täisarvuline väärtus kristallhüdraadis  $A \cdot xH_2O$ . (1)

On teada, et komplekssool **A** koosneb kaaliumi kationidest moodustunud välissfäärist ning anioonses sisesfäärist, milles keskmes olev kolmelaenguline metalli **X** ioon on koordinatiivselt seotud kolme oksalaatiooniga ( $C_2O_4^{2-}$ ).

b) Tuvasta arvutuste abil tundmatu metall **X** ja määra soola **A** valem. (1)

Temperatuurivahemikus 240–300 °C toimub **A** täielik redokslagunemine, mille käigus tekib 15,78 mg **A**-ga analoogset komplekssoola **B**, 4,230 mg kaaliumoksaali ja ülejäänud osa moodustab süsinikdioksiid (**reaktsioon 1**).

c) Määra arvutuste abil soola **B** valem. (1)

d) Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsiooni 1** võrrand. (1)

Temperatuuril 300 °C algab **B** lagunemine. Lagunemisreaktsiooni käigus tekib 8,46 mg kaaliumoksaali, teatud hulk metalli **X** binaarset süsinikuühendit **C** [süsiniku massiprotsendiline sisaldus  $w(C) = 6,683\%$ ], oksiidi **D** [ $w(O) = 30,06\%$ ] ning kõrvalsaadusena eraldub taas süsinikdioksiid (**reaktsioon 2**). Seejuures tekivad ühendid **C** ja **D** suhtes 3 : 2. Viimaks laguneb kogu kaaliumoksaali temperatuuril >350 °C ühendiks **E** ning gaasiks **F**, mis on õhust ( $M_{\text{õhk}} = 29 \text{ g mol}^{-1}$ ) 0,9659 korda kergem (**reaktsioon 3**).

e) Määra arvutuslikult süsinikuühendi **C** ja oksiidi **D** valemid. (2)

f) Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsioonide 2–3** võrrandid. (2)

g) Arvuta, mitu kuupsentimeetrit ( $\text{cm}^3$ ) gaasi eraldub kokku **reaktsioonides 1–3** ( $V_m = 22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ). (2)

## 2. Joodiühendid

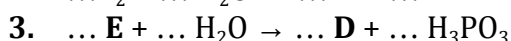
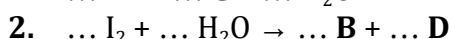
(10 p)

Jood on mitmekülgne element, mis esineb lihtainena mustjasvioletsete kristallidena. Joodi sisaldavad üheprootonilised hapnikhapped **A** [joodi massiprotsendiline sisaldus  $w(I) = 72,14\%$ ] ja **B** [ $w(I) = 88,19\%$ ]. Ühend **A** on tugev hape, mille dehüdraatimisel moodustub oksiid **C** (**reaktsioon 1**). Jood disproportsioneerub vähesel määral vees, mille tulemusel tekib väikestes kogustes ühendeid **B** ja **D** (**reaktsioon 2**). Disproportsioneerumiseks nimetatakse reaktsiooni, kus üks ja sama element käitub nii redutseerija kui ka oksüdeerijana. Ühend **D** on tavatingimustel värvitu gaas, mille vees lahustumisel saadakse tugevalt happeline lahus. Laboris kasutatakse ühendi **D** saamiseks ühendi **E** ja vee reaktsiooni, kus lisaks ühendile **D** tekib ka fosforishape (**reaktsioon 3**). Ühend **E** ( $M = 411,7 \text{ g mol}^{-1}$ ) sisaldab lisaks joodile veel ka fosforit. Aine **D** reageerimisel kaaliumhüdroksiidiga tekib sool **F** (**reaktsioon 4**).

a) Tuvasta arvutustega hapete **A** ja **B** valemid. (2)

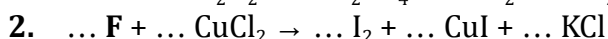
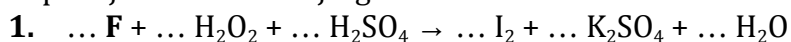
b) Nimeta ühendid **A-D**. (2)

c) Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsioonide 1-4** võrrandid. (4)



Jood kuulub ka kilpnäärme hormoonide koostisesse ning joodivaeguse vältimiseks kasutatakse toidulisandina soola **F**, milles sisalduv anioon on hea redutseerija.

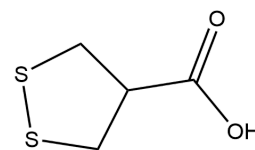
d) Lõpeta ja tasakaalusta järgmised redoksreaktsioonid elektronbilansi meetodi abil. (2)



## 3. Tagajärgedega toit

(7 p)

Liigne spargli tarbimine annab inimkehast väljutatavatele vedelikele spetsiifilise lõhna. Teadlased on kindlaks teinud, et iseloomuliku lõhna allikaks on spargelhape (vt kõrval toodud joonist), mille lagunemisel tekivad organismis mitmesugused väävlit sisaldavad orgaanilised ained, sealhulgas ühendid **A-D**.



a) Joonista ühendite **A-D** tasapinnalised struktuurivalemid, kui nende molekulivalemid on vastavalt  $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  ja  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ . (2)

b) Määra väävli oksüdatsiooniastmed ühendites **A-D**. (2)

Ühendite **A** ja **B** lõhn on tuvastatav, kui nende sisaldus õhus on vastavalt 1,5 ning 0,16 ppb. Näiteks tuntud haisumolekuli divesiniksulfiidi ( $\text{H}_2\text{S}$ ) tuvastamiskiir on 4,7 ppb. 1 ppb (ingl *part per billion*) on miljardikosa, mis väljendab arvulist suhet üks miljardik tervikust. Antud juhul tähistab ühik *ppb* väävliühendite molekulide arvu ühe miljardi õhus leiduvas molekuli seas.

Keemik Siim Pärge uuris ühendite **A**, **B** ja divesiniksulfiidi lõhnaomadusi, kuid ta ajas nende ühendite vesilahuseid sisaldavad katseklaasid kogemata ümber. Igas katseklaasis oli täpselt  $1 \text{ cm}^3$  vastavat lahust kontsentratsiooniga  $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ .

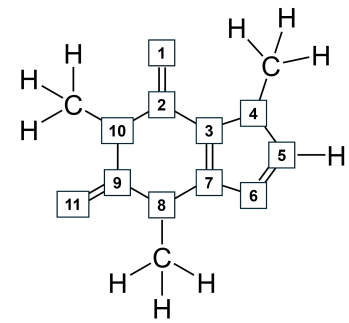
c) Mis ühendi lõhna on laboris kõige tugevamalt pärast õnnetust tunda? Eelda, et ühendi lõhna tugevus on pöördvõrdeline selle tuvastamiskiiriga ning kõik ümber aetud lahused aurustusid täielikult.  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . (2)

d) Labori ruumala on  $200 \text{ m}^3$ . Arvuta **A**, **B** ja divesiniksulfiidi kontsentratsioonid (ppb) õhus peale õnnetust. Eelda, et kõikide gaaside molaarruumala on  $24,5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . (1)

#### 4. "Kofeiinivaba" kohv

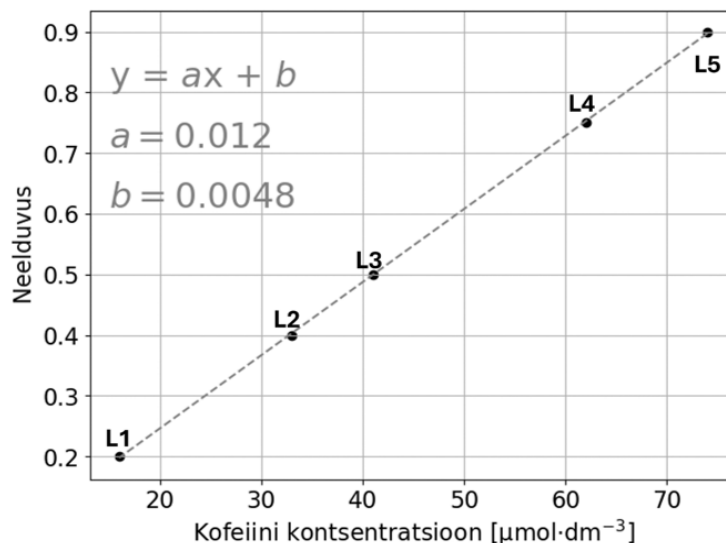
(9 p)

Kohvigurmaan Andreas tundis huvi kohvis sisalduva kofeiini vastu. Kofeiin on üks enim tarbitud mõnuaineid, mille täpne keemiline koostis tehti kindlaks 19. sajandil. Sel ajal määrati ainete elementkoostist nende põletamise teel. 1,000 g puhta kofeiini põletamisel tekib standardtingimustes 0,9229 dm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>, 0,2307 dm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> ning 0,4639 g H<sub>2</sub>O.



a) Arvestades, et kofeiini molaarmass on 194 g mol<sup>-1</sup> ning  $V_m = 22,4$  dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>, määra arvutuslikult C : H : N : O suhe kofeiini molekulis. (3)

b) Täida kofeiini struktuurivalemis lüngad **1-11** puuduolevate C, N ning O aatomitega. (1,5)  
Andreas soovis kindlaks teha, kas tema ostetud kofeiinivaba kohv on päriselt kofeiinivaba. Ta otsustas kofeiinisisalduse määramiseks kasutada UV-Vis neeldumisspektroskoopiat (valguse neeldumise mõõtmine proovilahuses ultraviolettkiirguse ja nähtava valguse piirkonnas). Alustuseks valmistas ta puhtast kofeiinist standardlahused **L1-L5** ning mõõtis nende neelduvused (ühikuta suurused) lainepikkusel 272 nm, et määrata neelduvuse sõltuvus kofeiini kontsentratsioonist. Seejärel koostas Andreas alltoodud kalibreerimisgraafiku, mille sirge tõusu (a) ja vabaliikme (b) väärtused on toodud graafikul.



Vastavalt Lambert-Beeri seadusele on lahuste neelduvused võrdelised neis sisalduvate ühendite kontsentratsiooniga ( $c$ ), molaarse neeldumisteguriga ( $\epsilon$ ) ja optilise teepikkusega ( $l$ ):

$$A = c \cdot \epsilon \cdot l$$

c) Arvuta graafiku põhjal kofeiini molaarne neeldumistegur  $\epsilon$  (dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) lainepikkusel 272 nm. Mõõtmisel kasutatud küveti läbimõõt (optiline teepikkus  $l$ ) oli täpselt 1 cm. (1)

Kahjuks läks Andreasel kalibreerimisgraafiku koostamisega liiga kaua aega ning ta ei jõudnud proovi korralikult ette valmistada. Seetõttu kandis Andreas proovi küveti otse kohvitassis.

d) Arvuta eelduspärane kofeiini kontsentratsioon Andrease kohvitassis, kui kohvi neelduvuse väärtus oli 0,3917. Mõõtmisel kasutati sama 1 cm läbimõõduga küveti. (1)

Tavalise kohvi kofeiinisisaldus on ligikaudu 40–60 mg 100 cm<sup>3</sup> joogi kohta. Kohvi loetakse kofeiinivabaks, kui selle kofeiinisisaldust on vähendatud 97% võrra.

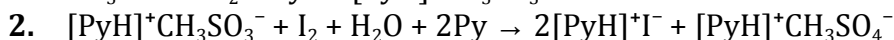
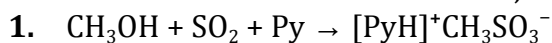
e) Arvestades, et Andrease kohvitassi mahub 200 cm<sup>3</sup> kohvi, näita arvutustega, kas vastavat hulka kohvi võib pidada kofeiinivabaks. (2)

f) Selgita lühidalt, kas Andrease saadud tulemus on usaldusväärne. (0,5)

## 5. Karl-Fischeri tiitrimine

(8 p)

Toiduaine-, nafta- ja ravimitööstuses määratakse erisuguste proovide veesisaldust tihtipeale mahtanalüütilisel Karl Fischeri tiitrimisel, mida kirjeldavad **reaktsioonid 1-2**:



Metanooli ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) lahuses toimub vett sisaldava proovi tiitrimisel joodi ning vääveldioksiidi vaheline redoksreaktsioon. Lahusesse lisatav püridiin (lühendiga Py) on nõrgalt aluseline orgaaniline ühend, mis stabiliseerib vastava lahuse pH-d ning redoksprotsessis ei osale.

a) Määra **reaktsioonis 2** oksüdeerija ja redutseerija, kirjutades välja vastavate osakestega toimuvad poolreaktsioonid. (2)

Karl Fischeri titrant on õhuniiskuse suhtes tundlik, mistõttu tuleb seda enne kasutamist standardiseerida. Standardina kasutatakse näiteks naatriumtartraatdihüdraati  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mis võimaldab määrata, mitu massiühikut vett (mg) reageerib ühe ruumalaühiku titrandiga ( $\text{cm}^3$ ).  $1,0 \text{ dm}^3$  metanoolil põhinevat titranti sisaldab 50,80 g joodi, 38,40 g vääveldioksiidi ning 158,0 g püridiini ( $M = 79 \text{ g mol}^{-1}$ ).

b) Arvuta joodi, vääveldioksiidi ning püridiini täisarvuline moolsuhe titrandis. (1,5)

c) Arvuta teoreetiline vee mass (mg), millega üks ruumalaühik ( $\text{cm}^3$ ) titranti reageerib. (1)

d) Arvuta tegelik vee mass (mg), millega reageerib üks ruumalaühik ( $\text{cm}^3$ ) titranti, kui 0,090 g standardi tiitrimiseks kulub  $4,0 \text{ cm}^3$  titranti. (1)

Pärast standardiseerimist on võimalik määrata vee sisaldust reaalses proovides.  $15,20 \text{ cm}^3$  vedelkütuses ( $\rho = 0,72 \text{ g cm}^{-3}$ ) sisalduva vee hulga määramiseks kulus täpselt  $2,8 \text{ cm}^3$  titranti.

e) Arvuta vee protsendiline sisaldus vedelkütuse proovis. (1,5)

Kaasajal viiakse Karl Fischeri tiitrimist läbi ka automatiseeritud elektrokeemilisel meetodil, mis ei vaja standardiseerimist ning on täpsem. Elektrokeemilisel tiitrimisel leiti, et sama hulk ( $15,20 \text{ cm}^3$ ) vedelkütuse proovi sisaldab  $9,150 \cdot 10^{-3} \text{ g}$  vett.

f) Arvuta, mitu protsenti erineb mahtanalüütilisel tiitrimisel määratud vee mass täpsemal elektrokeemilisel tiitrimisel määratud massist. (1)

## 6. Valik omapäraseid booriühendeid

(10 p)

Boor on eriliste keemiliste omadustega poolmetall, mis on tuntud ebatavaliste struktuuride moodustamise poolest. Naatriumboorhüdriid ( $\text{NaBH}_4$ ) ja ammoniaakboraan ( $\text{BNH}_6$ ) on seejuures ühed enim uuritud boori vesinikuühendid tahkete vesinikkütuste valdkonnas.

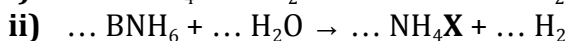
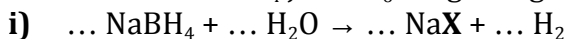
a) Arvuta vesiniku massiprotsendiline sisaldus ühendites  $\text{NaBH}_4$  ja  $\text{BNH}_6$ . (1)

Boor on nii  $\text{BH}_4^-$  anioonis kui ka  $\text{BNH}_6$  molekulis neljavalentne (s.t moodustab neli sidet).

b) Joonista  $\text{BH}_4^-$  ja  $\text{BNH}_6$  tasapinnalised struktuurivalemid, näidates selgelt kõiki keemilisi sidemeid ning laenguid. (2)

Tahketes vesinikkütustes talletatud vesinikku saab sobiva katalüsaatori vahendusel reaktsioonil veega eraldada. Naatriumboorhüdriidi ja ammoniaakboraani veega reageerimisel tekivad lisaks gaasilisele vesinikule ka vastavad metaboraatsoolid  $\text{NaX}$  ( $M = 65,81 \text{ g mol}^{-1}$ ) ning  $\text{NH}_4\text{X}$  ( $M = 60,85 \text{ g mol}^{-1}$ ), kus  $\text{X}^-$  tähistab B–O sidemeid sisaldavat metaboraataniooni.

c) Tasakaalusta  $\text{NaBH}_4$  ja  $\text{BNH}_6$  veega reageerimisel toimuvate reaktsioonide võrrandid. (1)



d) Näita arvutustega, kumma boori vesinikuühendi ( $m_{\text{booriühend}} = 1,0 \text{ kg}$ ) täielikul veega reageerimisel eraldub rohkem gaasilist vesinikku ( $\text{dm}^3$ ).  $V_m = 22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . (1)

Happeliste omadustega diboortrioksiid on üks lihtsamaid booriühendeid, mille kokkupuutel veega tekib mürgine boorhape ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Metaboraatanioon  $\text{X}^-$  võib tahkes olekus esineda mitmesuguste tsükliliste struktuuridena, näiteks kuueliikmelise  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$  tsükliina, mis koosneb vahelduvatest B–O sidemetest. Kõik boori aatomid moodustavad boorhappe molekulis ja  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$  anioonis kolm sidet.

e) Kirjuta ja tasakaalusta boorhappe saamise reaktsioonivõrrand. (1)

f) Joonista  $H_3BO_3$  ning  $B_3O_6^{3-}$  tasapinnalised struktuurivalemid. Näita selgelt kõiki keemilisi sidemeid ning laenguid. (2)

Boori ja vesiniku binaarseid ühendeid nimetatakse boraanideks. Diboraan  $B_2H_6$  on õhus kergesti süttiv mürgine gaas, mida saadakse  $NaBH_4$  ning boortrifluoriidi omavahelisel reageerimisel, kus kõrvalsaadusena tekib naatriumtetrafluoroboraat ( $NaBF_4$ ).

g) Kirjuta ja tasakaalusta diboraani saamise reaktsioonivõrrand. (1)

Diboraani kuumutamisel spetsiifilistel tingimustel on võimalik saada ka kõrgemaid boraane, nagu triboraan ( $B_3H_7$ ) ja tetraboraan ( $B_4H_{10}$ ).

h) Arvuta boraanide gaasisegu tihedus õhu suhtes ( $M_{\text{õhk}} = 29 \text{ g mol}^{-1}$ ), mis sisaldab massi järgi 20%  $B_2H_6$ , 50%  $B_3H_7$  ning 30%  $B_4H_{10}$ . (1)

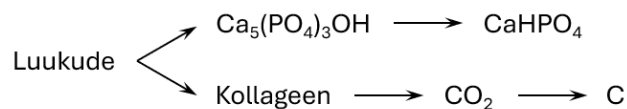
## 7. Arheokeemia

(8 p)

Skeletijäänuste luukoe massist moodustab keskeltläbi 60% hüdroksüapatiit  $Ca_5(PO_4)_3OH$  ning ülejäänud osa tuleneb struktuurvalgust kollageen. Kollageen on kõrgmolekulaarne bioorgaaniline ühend, mille pikad molekulahelad koosnevad peamiselt aminohape glütsiini jääkidest [ $NHCH_2CO$ ].

a) Arvuta, mitut glütsiinijääki sisaldab kollageeni molekulahela fragment molaarmassiga  $9500 \text{ g mol}^{-1}$ , kui glütsiini massiprotsendiline sisaldus kollageenis on ligikaudu 33%? (1)

Arheokeemias määratakse orgaanilist päritolu luukoe proovide vanust radiosüsinikumeetodil, mis seisneb süsinik-14 isotoobi sisalduse kindlakstegemisel. Selleks tuleb proovi anorgaaniline komponent eraldada ning orgaaniline osa söestada (vt alltoodud skeemi).



Arheokeemikud töötlesid  $1,0 \text{ g}$  luukoe proovi  $Ca_5(PO_4)_3OH$  eemaldamiseks lahjendatud vesinikkloriidhappe lahusega, kus ühe saadusena tekib kaltsiumvesinikfosfaat ( $CaHPO_4$ ) (**reaktsioon 1**). Seejärel neutraliseeriti alles jäänud kollageeni mass leelise vesilahusega. Kuivatatud kollageeni põletamisel hapniku liias tekkis süsinikdioksiid, mis redutseeriti vesiniku voos katalüsaatori juuresolekul söeks (**reaktsioon 2**).

b) Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsioonide 1–2** võrrandid. (2)

c) Arvuta, mitu grammi sütt saadi luukoe proovi töötlemisel, kui kollageeni üldvalem on  $[C_{57}H_{91}N_{19}O_{16}]_n$ , kus  $n$  tähistab struktuuriosa korduvust kollageeni molekulahelas. (1)

Looduslikult esinevad süsiniku isotoobid on  $^{12}C$ ,  $^{13}C$  ja  $^{14}C$ , mille mooliprotsendiline sisaldus süsinikus on vastavalt 98,89%, 1,11% ning  $1,2 \cdot 10^{-10}\%$ .

d) Näita arvutustega, et süsiniku suhteline aatommass  $A_r$  on 12,011 amü. (1)

e) Arvuta, mitu  $^{14}C$  aatomit oleks alapunktis c) leitud söemass organismi surma hetkel hinnanguliselt sisaldanud. *Kui sul ei õnnestunud alapunktis c) söe massi leida, eelda, et  $m(\text{süsi}) = 0,175 \text{ g}$ .* (1)

Süsinik-14 on radioaktiivne ning selle poolestusaeg  $t_{1/2} = 5730$  aastat (s.t 5730 aasta jooksul laguneb radioaktiivselt pool  $^{14}C$  algsest hulgast  $N_0$ ). Massispektromeetilisel analüüsil leiti, et  $^{12}C : ^{14}C$  isotoopide suhe söemassis on  $1 : 1,015 \cdot 10^{-12}$ . Proovi vanust  $t$  on võimalik määrata järgneva valemiga:  $t = -[\ln(N/N_0)/\ln(2)] \cdot t_{1/2}$

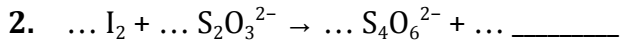
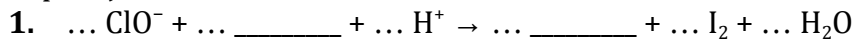
f) Määra arvutustega, mis aastast pärinevad uuritava organismi skeletijäänused. (2)



**b)** Arvuta, mitu puhastustabletti tuleks lahustada 88 m<sup>3</sup> värskes basseinivees, et HClO kontsentratsioon vees oleks 1,5 mg dm<sup>-3</sup>. (2)

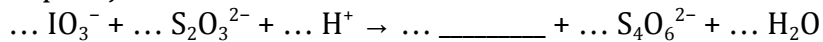
Hüpokloorishape laguneb valguse toimel, mistõttu on aeg-ajalt oluline basseinivee hüpokloriti (ClO<sup>-</sup>) sisaldus üle mõõta, näiteks jodomeetrilisel tiitrimisel. Selleks hapestatakse uuritavat veeproovi ning lisatakse jodiidioone, mille tulemusel redutseeruvad hüpokloritioonid kloriidiks ning lahusesse tekib jood (**reaktsioon 1**). Seejärel tiitritakse joodi naatriumtiosulfaadi lahusega (**reaktsioon 2**) ja saadud tulemusest arvutatakse veeproovi hüpokloriti sisaldus.

**c)** Lõpeta ja tasakaalusta toimuvate reaktsioonide ioonvõrrandid. (2)



Enne tiitrimist on oluline määrata titrandi täpne kontsentratsioon. Naatriumtiosulfaadi kontsentratsiooni leidmiseks kasutati kindla kontsentratsiooniga (0,1620 mmol dm<sup>-3</sup>) kaaliumjodaadi lahust, mida kulus 20,00 cm<sup>3</sup> tiosulfaadi lahuse tiitrimiseks 9,360 cm<sup>3</sup>.

**d)** Lõpeta ja tasakaalusta toimuva reaktsiooni ioonvõrrand: (1)



**e)** Arvuta naatriumtiosulfaadi lahuse kontsentratsioon (mmol dm<sup>-3</sup>). (2)

Basseinivee hüpokloriti sisalduse määramiseks võeti 100,0 cm<sup>3</sup> veeproov, mida hapestati esmalt 1,50 cm<sup>3</sup> kontsentreeritud väävelhappega, misjärel lisati 1,00 cm<sup>3</sup> NaI lahust. 25,00 cm<sup>3</sup> proovilahuse tiitrimiseks kulus 2,561 cm<sup>3</sup> naatriumtiosulfaadi lahust.

**f)** Arvuta hüpokloriti sisaldus veeproovis (mg dm<sup>-3</sup>). Kui sul ei õnnestunud alapunktis **c**) titrandi kontsentratsiooni leida, eelda, et  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ . (2)