

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

2024/25. õa keemiaolümpiaadi piirkonnavoor

9. klass

Grand prix: 6. ülesanne

Kulla keemia (20 p)

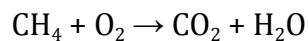
Kuld on inimesi huvitanud juba aastatuhandeid. Alkeemikute olulisim eesmärk oli leida tarkade kivi, millega saanuks muuta kõiki ülejäänud metalle kullaks. Ka riike on varasemalt hinnatud just nende kullatagavara järgi. Kulla keemia on äärmiselt huvitav: tegu on väärismetalliga, mis lahjendatud hapetega reageerima ei kipu, ometi on kullal väga huvitavaid reaktsioone ja ühendeid.

a) Kullale on iseloomulikud mitmed erinevad oksüdatsiooniastmed. Määra kulla oksüdatsiooniastmed järgmistes ühendites. (3)

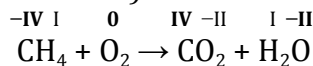
Nurksulgudes ioonid on kompleksioonid, kus kulla aatomid on seotud ligandidega (ümarsulgudes olevad ioonid, mõnel juhul ka molekulid või aatomid). Oksüdatsiooniastet saab kompleksühendites määrata samamoodi nagu kõigis teistes ühendites.

CsAu	K[Au(CN)₂]	AuXe₄²⁺	H[AuCl₄]	AuF₆⁻	AuCl₃

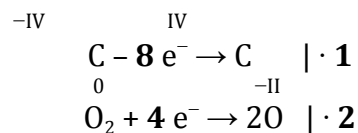
Keerukamate redoksreaktsioonide tasakaalustamiseks tuleks esmalt määrata kõigi elementide oksüdatsiooniastmed, et mõista, millised neist reaktsiooni käigus muutuvad. Seejärel tuleks koostada eraldi elektronide üleminekuvõrrandid nii oksüdeerumise kui ka redutseerumise jaoks ning üleminevate elektronide arvud viia võrdseks, korrutades kõigi üleminekuvõrrandi liikmete kordajad läbi elektronide arvu võrdsustamiseks vajaliku arvuga. Elektronide üleminekuvõrrandite põhjal saab määrata vastavate ühendite kordajad reaktsioonivõrrandis. Tutvume järgmise redoksreaktsiooniga:



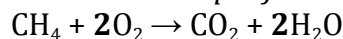
Määrame kõigi reaktsioonis osalivate elementide oksüdatsiooniastmed (muutuvad oksüdatsiooniastmed on märgitud tumedamalt):



Koostame elektronide üleminekuvõrrandid ja võrdsustame üleminevate elektronide arvud:



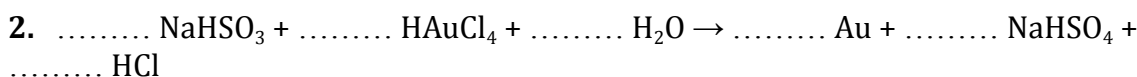
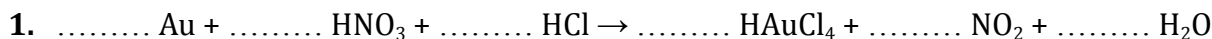
Viimaks kirjutame elektronide üleminekuvõrrandite põhjal reaktsioonivõrrandi kordajad:



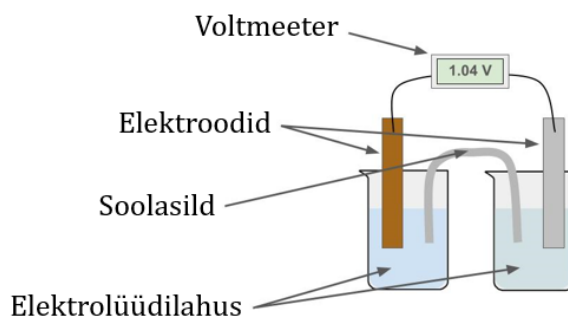
Teise maailmasõja ajal olid paljud mainekad Saksamaa ja Taani teadlased natsionalistliku valitsusrežiimi vastu, nende seas ka Nobeli preemia laureaat Niels Bohr. Kuna kardeti kullast auhinnamedalite konfiskeerimist, kasutati kulla "peitmiseks" kuningvett (soolhappe ja lämmastikhappe segu), mis reageerib kullaga. Hilisemal kulla lahusest väljasadestamisel vormiti sellest uued auhinnad.

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

- b) i) Tasakaalusta järgmised reaktsioonivõrrandid, mis kirjeldavad kulla "lahustamist" kuningvees ning kulla väljasadestamist. (4)



Paljud igapäevaelus kasutatavad vooluallikad on keemilised vooluallikad. Üheks neist on galvaanielement. See koosneb positiivsest ja negatiivsest elektroodist (metallist "pulgad"), mis on sukeldatud elektrolüüdilahustesse (soolalahustesse). Elektrolüüdilahuste vahel paiknev soolasild võimaldab ioonidel kahe elektroodi vahel vabalt liikuda.



Galvaanielemendi ehitust kirjeldab järgmine skeem:

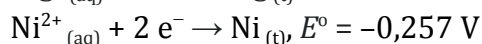
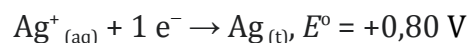


Anood (t) ja **katood (t)** on kaks tahket elektroodi (**t** tähendab "tahket"). **Anood^{x+} (aq)** ja **katood^{y+} (aq)** on lahuses (**aq** tähendab "vesikeskkonda") olevad metalliioonid, kusjuures **x+** ja **y+** on nende metalliioonide laengud. Galvaanielemendis toimub kaks poolreaktsiooni: anoodil ionide teke (oksüdeerumine ehk elektronide loovutamine) ning katoodil lihtaine sadenemine (reduitseerumine ehk elektronide liitmine).

Redokspotentsiaal iseloomustab oksüdeerija võimet endaga elektrone liita ning seeläbi reduitseeruda. Mida positiivsem on oksüdeerija redokspotentsiaal, seda tugevam oksüdeerija see on ja seda kergemini elektrone liidab. Elektronide liitmise käigus saadakse alati reduitseerija, mis on võimeline elektrone loovutama (ehk osalema vastupidises poolreaktsioonis). Mida positiivsem redokspotentsiaal, seda nõrgem reduitseerija elektronide liitmisel tekib ehk seda halvemini saab tekkinud reduitseerija elektrone loovutada (seda raskemalt toimub poolreaktsioon suunas paremalt vasakule). Sõltuvalt redokspotentsiaalide väärtusest töötab galvaanielement alati nii, et tugevam oksüdeerija oksüdeerijate paaris liidab elektrone ja tugevam reduitseerija reduitseerijate paaris loovutab elektrone. Galvaanielemendi redokspotentsiaal E°_{rakk} näitab maksimaalset pinget, mida galvaanielement anda suudab ja avaldub järgmise valemi kaudu:

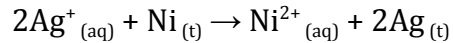
$$E^{\circ}_{\text{rakk}} = E_{\text{katood}} - E_{\text{anood}}$$

Mõne poolreaktsiooni redokspotentsiaalid:



--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Galvaanielemendis toimuvaid reaktsioone kirjeldatakse sageliioonvõrranditega, kus lahustunud ainete ioonid on märgitud ionsel kujul. Ioonvõrrandis peavad laengud olema võrrandi vasakul ja paremal poolel võrdsed. Ioonvõrrandi näide (kuna paremal Ni laeng on 2+, siis peab hõbedat, mille laeng on +, olema 2):

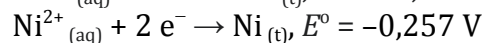
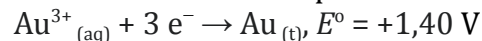


Elektrokeemilise reaktsiooni vabaenergiat, mille väärtus näitab nii reaktsiooni toimumise suunda (negatiivse märgiga vabaenergia korral toimub reaktsioon päripidiselt, vasakult paremale nagu näidatud reaktsioonivõrrandis) kui ka maksimaalset galvaanielemendi poolt tehtavat kasulikku tööd, saab arvutada järgmise valemi kohaselt::

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ,$$

kus ΔG° on reaktsiooni vabaenergia (J/mol), n reaktsioonis osalevate elektronide arv (ülekanduvate elektronide arv tasakaalustatud ioonvõrrandis, mis eelnevas näites on 2) ning F Faraday konstant ($F = 96485 \text{ C/mol}$).

- c) Teadlane Max soovis galvaanielemendis kulda kasutada. Selleks valmistab ta kaks lahust: Au^{3+} ioone sisaldava lahuse ning Ni^{2+} ioone sisaldava lahuse. Elektrodideks valis Max tüki kulda ning niklit, mille ta sukeldas vastavalt Au^{3+} -ioone sisaldavasse lahusesse ja Ni^{2+} -ioone sisaldavasse lahusesse. Poolreaktsioonide redokspotentsiaalid:



- i) Kirjuta, kumb metall (kuld või nikkel) on reaktsioonis anoodiks ja kumb katoodiks. (1)

Anood:	Katood:

- ii) Koosta Maxi valmistatud galvaanielemendi skeem. (2)

--

- iii) Kirjuta ja tasakaalusta summaarse reaktsiooni ioonvõrrand. (1)

--

--	--	--	--	--	--	--	--

iv) Arvuta galvaanielemendi redokspotentsiaal (summaarse reaktsiooni potentsiaalierinevus) E°_{rakk} . (0,5)

$$E^\circ_{\text{rakk}} = \dots\dots\dots \text{ V}$$

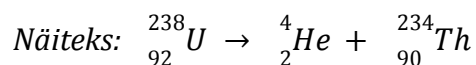
v) Arvuta summaarse reaktsiooni vabaenergia ΔG° . (1)

$$\Delta G^\circ = \dots\dots\dots \text{ kJ/mol}$$

Alkeemikute üks suurimaid soove oli teistest metallidest kulda valmistada. Eelmisel sajandil avastati tuumareaktsioonid, mis muutsid selle soovi peaaegu võimalikuks: tuumareaktsioonide abil on võimalik muuta ühte elementi teiseks.

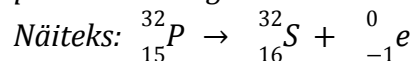
Tuumareaktsioonides märgitakse ära ka elementide massiarv ja tuumalaeng: nt kirjutuskuju ${}_{92}^{238}\text{U}$ näitab, et elemendi aatomi massiarv on 238 ja elemendi tuumalaeng on 92. Tuumareaktsioonides, nagu ka kõigis teistes reaktsioonides, kehtib massi ja laengu jäävuse seadus: nii massiarvude summa kui ka laengute summa peab mõlemal pool reaktsiooninoolt olema sama. Tuumareaktsioone on eri liiki, siin vaatleme neist kaht: α -lagunemine ja β -lagunemine.

α -lagunemine: elemendi aatomituum laguneb kergemaks aatomituumaks ning α -osakeseks ehk heeliumi tuumaks.



Pane tähele, et tuumalaengute summa ning massiarvude summa on kummalgi võrrandi poolel võrdne, paremal pool tekkiva kergema elemendi sümboli määrab ära algse elemendi tuumalaeng ja heeliumi tuuma koostises eraldunud prootonite arv.

β -lagunemine: neutron muundub prootoniks ning eraldub elektron.



Pane tähele, et laengute summa ning massiarvude summa on kummalgi võrrandi poolel võrdne, paremal pool tekkiva uue elemendi sümboli määrab ära algse elemendi tuumalaeng

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

- d) i) Kulla aatom massiarvuga 197 võib tekkida vesiniku aatomi kokkupõrkamisel elavhõbeda aatomiga, mis läbib α -lagunemise. Kirjuta selle tuumareaktsiooni võrrand. (1)

--

- ii) Maxil on täpselt 1 kg elavhõbedat. Arvuta, mitu grammi kulda võiks ta tuumareaktsioonil saada, kui 99,3% elavhõbedast ei reageeri. (2)

<p>Vastus: g</p>

- iii) Kuld massiarvuga 198 laguneb β -lagunemisega. Kirjuta vastav tuumareaktsiooni võrrand. (0,5)

--

Kullal leidub palju ebaharilikke ühendeid. Näiteks reageerib kuld 370 °C juures gaasiliste lihtainetega **A** ja **B**, moodustades soola **C**. 1,000 g kulla reageerimiseks kulub 0,162 g lihtainet **A** ja 0,579 g lihtainet **B**. Soola **C** katioon koosneb lihtaines **A** sisalduvast elemendist. Sool **C** laguneb 180 °C juures, andes binaarse ühendi **D** (kulla massiprotsendiline sisaldus 67,47%) ning jällegi lihtained **A** ja **B**. Gaasiline lihtaine **B** on samades tingimustes 1,19 korda suurema tihedusega kui gaasiline lihtaine **A**.

- e) Kirjuta ainete **A–D** valemid. (4)

A	B
C	D