

2024/25. öa keemiaolümpiaadi lõppvoor ülesanded
9.–10. klass

1. Metallide eristamine (peaaegu) silma järgi

(11 p)

Keemiklassi abiruumis hoiustati erinevaid reaktiivseid ja metalle. Kuna keemiaõpetaja teadis, millised ained vastavates anumates on, polnud metallid sildistatud. Sestap anti õpilasele ülesandeks metallid kindlaks teha. Eelda ülesande edasisel lahendamisel, et klassiruumi temperatuur on 20 °C ja metallide eristamiseks kasutatud kraanivee temperatuur pole kõrgem kui 50 °C.

Ampullides **1**, **2** ja **3** on tahked metallid, kuid ampull **4** sisaldab vedelat metalli. Ampullis **1** olev metall on hõbekuldne ning ampullis **2** olev metall hõbedane. Peos hoidmisel muutuvad ampullide **1** ja **2** metallid vedelaks. Ampullis **3** sisalduv metall muutub vedelaks ainult sooja kraanivee all.

a) Tuvasta ampullides **1–4** olevad metallid. *Vihje: üheski ampullis ei hoiustata frantsiumit.* (2)

Järgmised metallid **A** ja **B** on pruunikaskollase läikega ning metall **C** on hõbedane. **A** ja **C** reageerivad kontsentreeritud lämmastikhappega, kuid **B** mitte. Metall **C** kindlakstegemiseks mõõdeti lisaks selle tihedust. Üks **C** graanul kaalub 0,0307 troiuntsi (tu). Ühe graanuli lisamisel mõõtesilindrisse valatud 10 cm³ vette pole ruumala muutust võimalik tuvastada. Lisades veel 10 identset graanulit, mõõdeti vee lõppruumalaks 11 cm³.

b) Tuvasta metallid **A–C**. On teada, et üks graan (gr) on võrdne 64,79 mg-ga, ühes graanis on $1,736 \cdot 10^{-4}$ troinaela (tn) ja ühes troinaelas on 12 troiuntsi (tu). (3)

Metall	Tihedus, g/cm ³
Al	2,70
Zn	7,14
Cr	7,15
Sn	7,265
Ni	8,908
Ag	10,503
Pd	12,023
Pt	21,45

Metall **D** on halli tooniga ja kergelt väänatav. Metall **E** on aga õrnalt sinakas hallikasvalge metall, mida ei saa käes väänata. Samuti on teada, et metallil **E** on kolm levinumat oksüdatsiooniastet (sh o.a 0). Kahte katseklaasi pandi eraldi **D** ja **E** traadijupp ning lisati vett. Katseklaaside kuumutamisel toimus mõlema metalliga reaktsioon. Katse kordamisel katseklaase ei kuumutatud, kuid vette lisati soolhapet seni, kuniks enam gaasimulle ei eraldunud. Seejärel lisati mõlemasse katseklaasi liias NaOH lahust. Peale lahustes oleva soolhappe neutraliseerimist tekkisid katseklaasidesse vastavate metallihüdroksiidide sademed. Esimeses katseklaasis, kus oli **D**, tekkis valge sade (**reaktsioon 1**). Teises katseklaasis, kus oli **E**, tekkis valge sültjas sade (**reaktsioon 2**). Lisades esimesse ja teise katseklaasi veel järk-järgult NaOH lahust, lahustusid mõlemad sademed (vastavalt **reaktsioonid 3** ja **4**). Viimaks segati metallide **D** ja **E** peenestamisel saadud pulbrid ühekaupa väävliga ning kuumutati tõmbekapi all. **D** ja väävli reageerimisel saadud sulfiidi vette lisamisel eraldus mädamunalõhnaline gaas ning moodustus valge sültjas sade (**reaktsioon 5**). **E** ja väävli kuumutamisel saadud sulfiid ei lahustu vees.

c) Tuvasta metallid **D** ja **E**. *Vihje: **D** ja **E** aatommassid jäävad vahemikku 20...80 amü.* (1)

d) Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsioonide 1–5** võrrandid. (5)

2. Erilised metalliühendid

(10 p)

Metalli **A** kirsipunast värvi binaarne ühend **X** sisaldab massi järgi 35,96% hapniku ning metalli ja hapniku aatomite moolisuhe on vastavalt 1 : 3. Ühendi **X** reageerimisel veega tekib vees lahutuv hüdroksiid ja eraldub hapnik (**reaktsioon 1**).

a) Tuvasta arvutustega metall **A**. (1)

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

loonilised metallihüdriidid sisaldavad hüdriidioone (H⁻). Metall **B** moodustab vesinikuga reageerimisel hüdriidi BH_x, kus x on täisarv. 1,000 g BH_x täielikult reageerimisel veega eraldub normaalingimustes 1,067 dm³ vesinikku ja tekib vastava metalli vees vähelahustuv hüdroksiid (**reaktsioon 2**).

c) Tuvasta arvutustega metall **B**. (2)

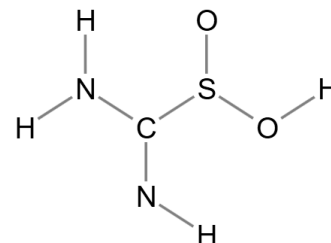
- d) Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsiooni 2** võrrand. (1)
 Leelismetalli **C** reageerimisel väärismetalliga **D** temperatuuril $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$ moodustub soolataoline ühend **CD**, milles **C** esineb katioonina (C^+) ja **D** erandlikult anioonina (D^-). 0,476 g **CD** täielikult reageerimisel 0,407 g oksiidiga C_2O moolisuhtes 1 : 1 tekib ainsa produktina kolmest elemendist koosnev kristalne ühend **Y** (**reaktsioon 3**).
- e) Tuvasta arvutustega elemendid **C** ja **D**. (4)
- f) Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsiooni 3** võrrand. (1)

3. Lewis'i struktuuride varia

(12 p)

Näita järgnevates küsimustes struktuurivalemite joonistamisel selgelt kõiki keemilisi sidemeid, aatomite vabasid elektronipaare ja vajadusel laenguid.

- a) Täienda antud tiouureadioksiidi molekulstruktuuri keemiliste sidemete ja vabade elektronipaaridega selliselt, et kõikide aatomite formaalne laeng oleks null. (1)



VA rühm

Lämmastik moodustab omapärase struktuuriga mitmeaatomilisi ioone, nagu lineaarne N_3^- (asiidanioon), V-kujulise ahelaga N_5^+ (pentaseeniumkatioon) ning viielülilise tsükliga esinev N_5^- (pentasolaatanioon).

- b) Joonista N_3^- ja N_5^+ ionidele **kaks erinevat** struktuurivalemit ning N_5^- ionile **üks** struktuurivalem. (2,5)

VIA rühm

SF_6 , SOF_4 ja SO_2F_2 molekulstruktuuride tsentraalne väävlü aatom ei vasta klassikalisele Lewis'i oktetireeglile. Selleks, et molekulid täidaksid Lewis'i oktetireeglit, tuleb väävlü aatomitega seotud kõrvalrühmasid osaliselt ioonilis-kovalentsena kujutada.

- c) Joonista SF_6 molekulile **üks** ning SOF_4 ja SO_2F_2 molekulidele **kaks erinevat** ioonilis-kovalentset struktuurivalemit, mis vastavad Lewis'i oktetireeglile. (2,5)

VIIA rühm

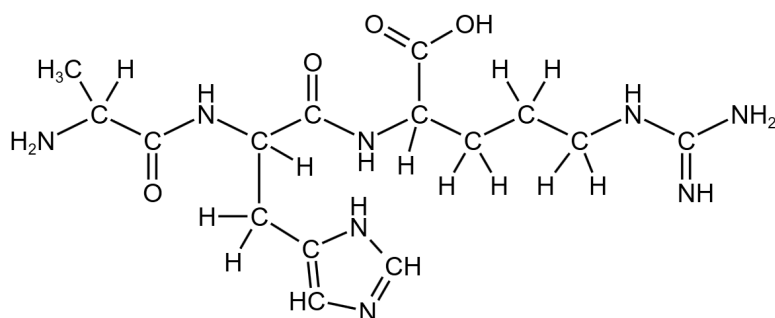
Keemiliselt reaktiivne F_2 moodustab kloori, broomi ja joodiga reageerimisel vastavalt 4-, 6- ning 8-aatomilised binaarsed interhalogeenid **X**, **Y** ja **Z**. Ühendite reageerimisel veega moodustuvad vastavad hapnikhapped üldvalemiga HHalO_n (Hal = halogeen) ja vesinikfluoriidhape (**reaktsioonid 1–3**) – reaktsioonide käigus jäävad kõikide elementide oksüdatsiooniastmed samaks.

- d) Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsioonide 1–3** võrrandid. (3)
- $\text{X} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
 - $\text{Y} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
 - $\text{Z} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- e) Joonista hapnikhappete struktuurivalemid, mis tekivad interhalogeenidest **X**, **Y** ning **Z**. (3)

4. Kjeldahli meetod

(8 p)

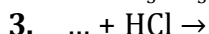
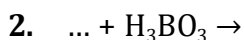
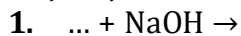
Kjeldahli meetod on kvantitatiivne analüüsimeetod orgaanilise lämmastiku sisalduse määramiseks. Meetodi abil on võimalik määrata erinevate toiduainete valgusisaldust. Valgud on bioorgaanilised ühendid, mis koosnevad omavahel peptiidsidemetega seotud aminohappejääkidest. Peptiid- ehk amiidside on keemiline side, mis moodustub ühe aminohappe karboksüülrühma ja teise aminohappe aminorühma vahel. Järgnevalt on toodud tripeptiidi ehk kolmest aminohappejäägist koosneva valgu struktuur:



a) Ringita antud tripeptiidi molekulis kõik peptiidsidemed. (1)

Kjeldahli meetodi võib jagada kolmeks etapiks. Esmalt lagundatakse uuritava toiduaine proov kontsentreeritud väävelhappes kuumutamisel. Lagunemisreaktsioonis muundatakse orgaaniline lämmastik amooniumsulfaadiks. Lisades ammooniumioone sisaldavale segule liias kontsentreeritud NaOH lahust, eraldub terava lõhnaga gaas (**reaktsioon 1**). Seejärel juhitakse eralduv gaas boorhappe (H_3BO_3) lahusesse, kus toimub neutralisatsioonireaktsioon moolisuhtes 1 : 1 (**reaktsioon 2**). Viimaks tiitritakse saadud lahust soolhappega, mille käigus taastoodetakse boorhappe (**reaktsioon 3**). Tiitrimiseks kulunud soolhappe tulemuse abil arvutatakse orgaanilise lämmastiku hulk.

b) Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsioonide 1–3** võrrandid. (3)



Tiitrimiseks tuli valmistada 400 cm^3 soolhappe lahust kontsentratsiooniga $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Selleks lahjendati laboris olevat soolhappe lahust ($\rho_{\text{lahus}} = 1,190 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), mille soolhappe massiprotsendiline sisaldus on 37%.

c) Arvuta, mitu cm^3 laboris olevat soolhappe lahust tuli võtta tiitrimiseks vajamineva lahuse valmistamiseks. (2)

Analüüsiti 3,430 g kanafileed ning viimases etapis kulus tiitrimiseks $18,50 \text{ cm}^3$ punktis c) valmistatud soolhappe lahust.

d) Arvuta kanafilee proovis sisalduva orgaanilise lämmastiku mass (g). (1)

Kogu orgaaniline lämmastik ei pärine ainult toiduaines sisalduvatest valkudest. Selleks, et määrata ainult valgusisaldust, korrutatakse leitud lämmastiku massi väärtus empiirilise faktoriga f , mille väärtus varieerub sõltuvalt toiduainest. Kanafilee puhul $f = 6,25$.

e) Arvuta valgusisaldus 100 grammi kanafilee kohta ($\text{g}/100 \text{ g}$). (1)

5. Mitu rauaühendit (11 p)

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ on veripunast värvi ühend, mis moodustub FeCl_3 ja KSCN lahuste omavahelisel reaktsioonil (**reaktsioon 1**). Tsink(II)nitraadi vesilahusele kollase veresoola ehk $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ lisamisel moodustub valge sültjas $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ sade (**reaktsioon 2**). Mõlemas reaktsioonis tekib lisaks mainitule veel ka teine kaaliumisool.

a) Määra raua oksüdatsiooniaste i) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ ja ii) $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ soolades. (1)

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

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on kollast värvi vees hästi lahustuv kristalne ühend. Soolalahuse valmistamiseks lahustati 6,55 g ainet $50,0 \text{ cm}^3$ deioniseeritud vees.

c) Arvuta valmistatud lahuse i) FeCl_3 massiprotsent w (%) ja ii) kloriidioonide molaarne kontsentratsioon c ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). (3)

15,0 g kaaliumkarbonaati töödeldi rea erinevate reagentidega, et muundada kogu ühendis sisalduv süsinik $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ komplekssoolaks.

d) Arvuta, mitu grammi $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ valmistati. (1)

e) Arvuta, mitu süsiniku aatomit sisaldub 0,1 g $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. (1)

$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ esineb puhtal kujul kristallhüdraadina, mis sisaldab massi järgi 18,84% kristallvett. Vastava kristallhüdraadi kuumutamisel temperatuurivahemikus 100–200 °C eraldub teatud kogus kristallvett, mistõttu väheneb ühendi kogumass 12,56% võrra.

f) i) Määra arvutustega, mitu vee molekuli on kristallhüdraadis ja **ii)** kirjuta kuumutamisejärgse kristallhüdraadi valem. (3)

6. Rauasisalduse määramine

(8 p)

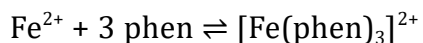
Tudengitel paluti kindlaks määrata kahe erineva toidulisandi “Raudne tervis” ja “FeMax” tablettide rauasisaldus. On teada, et mõlema toidulisandi tabletid sisaldavad rauda $FeSO_4$ soola kujul. Rauasisalduse määramiseks valmistati mõlema toidulisandi kahest peenestatud tabletist eraldiseisvad 250,0 cm³ eelnevalt kontsentreeritud väävelhappe liiaga hapestatud standardlahused.

Esimesel tudengil kulus 25,00 cm³ “Raudse tervise” proovilahuses sisalduva raua täielikuks oksüdeerimiseks 23,97 cm³ 0,0045 mol·dm⁻³ $KMnO_4$ lahust (**reaktsioon 1**). Teine tudeng oksüdeeris sama kogust proovilahust $K_2Cr_2O_7$ lahusega (**reaktsioon 2**). $KMnO_4$ -ga analüüsitud proovilahus värvus kahvatu roosaks, kuid $K_2Cr_2O_7$ puhul heleroheliseks.

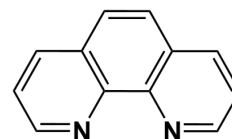
a) Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsioonide 1–2 i)** molekulaarsed võrrandid ning **ii)** lühendatud ioonvõrrandid. (4)

b) Arvuta, mitu grammi rauda sisaldub ühes “Raudse tervise” tabletis eeldusel, et oksüdeeriti ainult proovis sisalduvat rauda. (1)

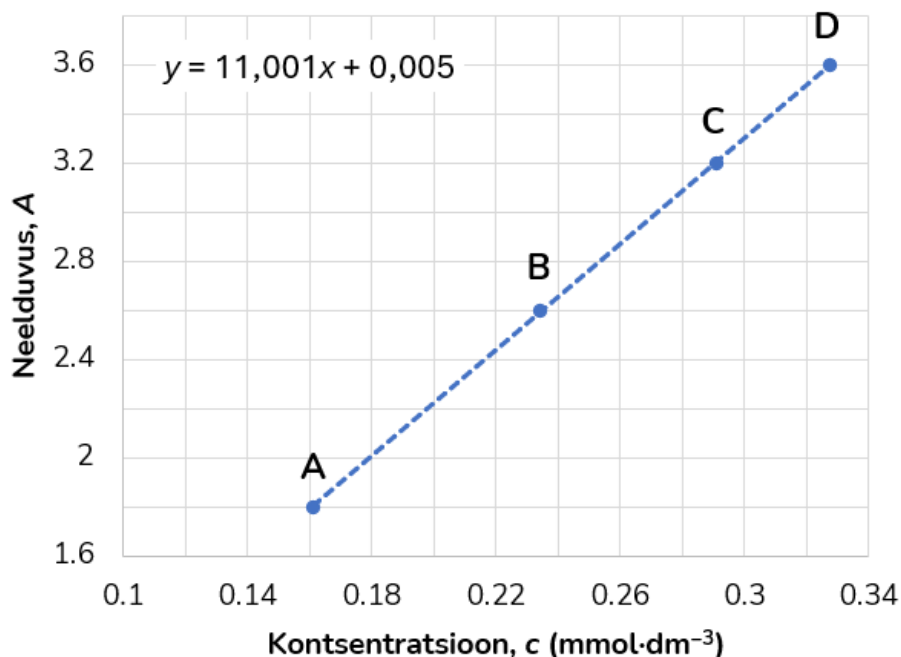
“FeMaxi” rauasisaldus tehti kindlaks UV-Vis spektroskoopilise meetodi abil (valguse neeldumise mõõtmine proovilahuses ultraviolettkiirguse ja nähtava valguse piirkonnas). Esmalt valmistati mitu erineva Fe^{2+} kontsentratsiooniga standardlahust, millele lisati võrdsel hulgal 1,10-fenantroliini (lüh phen) lahust ja puhvrit (pH-d stabiliseeriv lahus). 1,10-fenantroliin seondub lahuses Fe^{2+} ionidega, moodustades oranžikaspunase $[Fe(phen)_3]^{2+}$ kompleksi:



phen =



Lahuste neelduvust A (ühikuta suurus) mõõdeti lainepikkusel 510 nm. Määramaks neelduvuse sõltuvust raua kontsentratsioonist (mmol·dm⁻³), koostati alltoodud sirge $y = 11,001x + 0,005$ kalibreerimisgraafik, kus on kujutatud nelja standardlahuse **A–D** analüüsitulemusi:



Lahuse neelduvus on vastavalt Lambert-Beeri seadusele võrdeline selles sisalduva ühendi kontsentratsiooni c ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), molaarse neeldumisteguri ε ($\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ja optilise teepikkuse l (cm) korrutisega:

$$A = c \cdot \varepsilon \cdot l$$

Optilise teepikkuse väärtusena kasutatakse küveti läbimõõtu, milles mõõdetakse proovilahuse neeldumist.

c) Arvuta $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ molaarse neeldumisteguri ε väärtus, kui mõõtmisel kasutatakse täpselt 1 cm läbimõõduga küveti. (1)

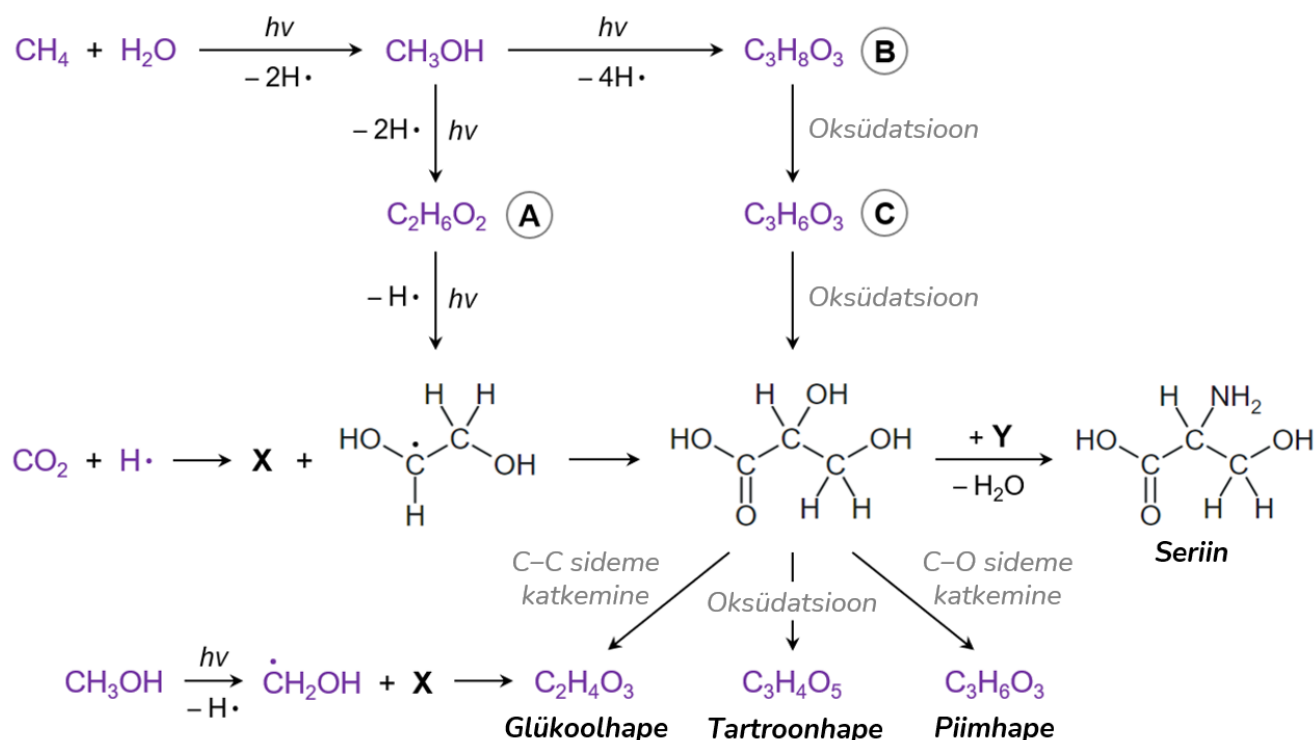
25,00 cm^3 "FeMaxi" standardlahusele lisati samal hulgal 1,10-fenantroliini ja puhvrit, nagu mõõtelahuste valmistamisel. Saadud lahuse ruumala viidi 100,0 cm^3 -ni. Neelduvuse mõõtmiseks pipeteeriti 3,00 cm^3 valmistatud proovilahusest täpselt 1 cm läbimõõduga küveti.

d) Arvuta rauasisaldus (mg) ühes "FeMaxi" tabletis, kui mõõdetud proovi neelduvuse väärtuseks mõõdeti 3,555. (2)

7. Astrookeemilised protsessid

(11 p)

Interstellaarses ehk tähtedevahelises keskkonnas toimuvad orgaanilist päritolu ühenditega ultraviolettkiirguse ($h\nu$) mõjul mitmesugused reaktsioonid, mille käigus katkevad ja tekivad keemilised sidemed. Alltoodud skeemil on kujutatud tuntud süsinikuühendite muundumiste jada, mida on avakosmosest tuvastatud:



a) Määra joonisel kujutatud seriini struktuuris iga süsiniku aatomi oksüdatsiooniaste. (1,5)

b) Ringita seriini molekulis i) aluseliste omadustega funktsionaalrühm ja ii) happeliste omadustega funktsionaalrühm. (1)

c) Arvuta, mitu grammi seriini tekib normaaltingimustes 10,0 dm^3 süsinikdioksiidist. (1)

Metaani ja vee reageerimisel ultraviolettkiirguse toimel tekib metanool (CH_3OH). Reaktsioonis eraldub üks vesiniku radikaal ($\text{H}\cdot$) metaani molekulist ja teine vee molekulist – radikaaliks nimetatakse ühe või mitme paardumata väliskihielektroniga keemiliselt reaktiivset osakest. Metanooli molekuli edasisel kiiritamisel tekivad alkoholid A ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) ja B ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$). Ühend B oksüdeerub edasi ühendiks C ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), mis sisaldab ühte kaksiksidet.

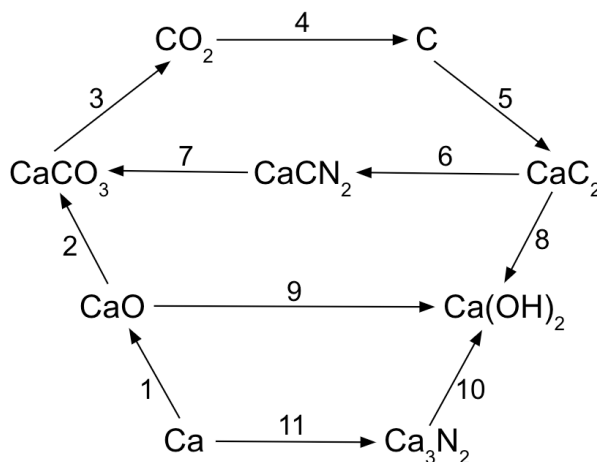
d) Joonista vastavate osakeste Lewis'i struktuurivalemid, mis tekivad i) metaani ja ii) vee molekulidest ühe vesiniku radikaali eraldumisel. (1)

- e) Joonista **X** Lewis'i struktuurivalem. (0,5)
 f) Joonista ühendite **A–C** struktuurivalemid. (3)
 On teada, et nii glükool-, piim- kui ka tartoonhappe molekulid sisaldavad sama funktsionaalrühma, mis on ühendites seotud järjekorras teise süsiniku aatomiga.
 g) Joonista **i)** glükoolhappe, **ii)** piimhappe ja **iii)** tartroonhappe struktuurivalemid. (3)

8. Reaktsioonivõrrandid

(11 p)

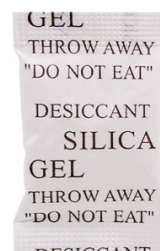
Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsioonide 1–11** võrrandid.



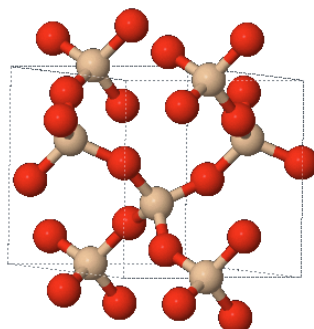
9. Räniühendite keemia

(8 p)

Maakoore mineraloogilisest koostisest moodustavad ligikaudu 90% erinevad räni oksiidid. Levinuim räni ja hapniku ühend on ränidioksiid, millest valmistatakse silikageeli, mis leiab igapäevaelus granuleeritud kujul kasutust niiskust imavates pakikestes. Silikageeli valmistatakse tahke ränidioksiidi reaktsioonil naatriumkarbonaadiga moolisuhtes 1 : 2 temperatuuril 1500 °C, kus moodustub sool **X** ja värvitu gaas **Y** (**reaktsioon 1**). Soola **X** anioon sisaldab ainult räni ja hapniku aatomeid.



- a) Kirjuta gaasi **Y** valem. (1)
 b) Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsiooni 1** võrrand. (1)
 Soola **X** või CaSiO_3 reageerimisel lahjendatud happelahustega moodustub sültjas $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sade. Sademe pesemisel, kuivatamisel ning granuleerimisel saadaksegi silikageel.
 c) Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonivõrrand, mis kujutab CaSiO_3 reageerimist lahjendatud vesinikkloriidhappe vesilahusega, mille tulemusel tekib $\text{SiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. (1)
 Silikaadid on mineraalid, mille kristallstruktuur sisaldab tetraeedrilisi ränioksiidi ühikuid (SiO_4), mille aatomite vahel esinevad Si–O üksiksidemed. Alltoodud joonisel on kujutatud kvartsi kristallstruktuuri – seejuures pole kõiki aatomitevahelisi keemilisi sidemeid näidatud.



- d) Määra, mitu tetraeedrilist ränioksiidi ühikut on kvartsi struktuuris iga tetraeedrilise ühikuga seotud. (1)

Talk ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{H}_2\text{O}_{12}$) on pehme valge mineraal, mis sisaldab nii magneesiumioone, silikaatioone kui ka hüdroksiidioone.

e) Kirjuta talgi koostisesse kuuluvate silikaatanioonide keemiline valem koos laenguga. (1)
Levinud asbesti vorm krüsotiil ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_9$) on hüdreeritud silikaatmineraal, mis moodustab nõelataolisi kiude. Looduses leidub talki tihtipeale koos krüsotiiliga. Mineraaliproovi keemilisel analüüsil leiti, et proov sisaldab massi järgi 20,32% magneesiumit ning 28,18% räni.

f) Arvuta talgi ja krüsotiili mooliprotsendiline sisaldus proovis eeldusel, et see sisaldab ainult vastavaid mineraale. (3)