

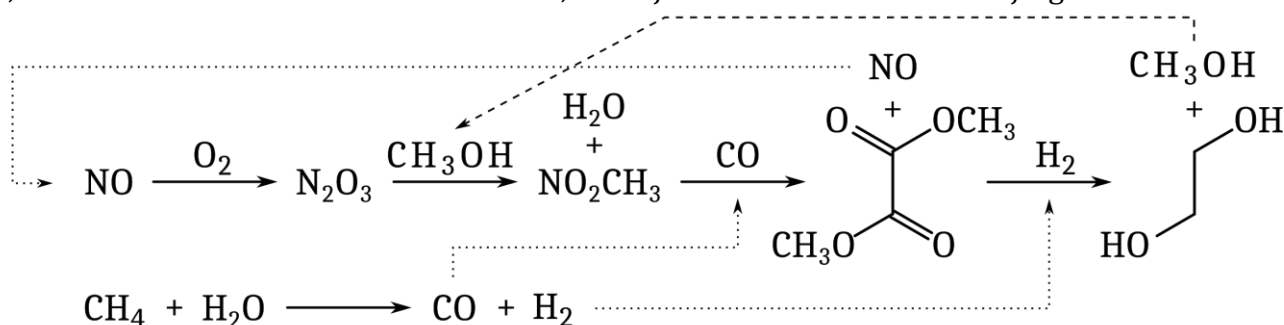
# KEEMIAÜLESANNETE LAHENDAMISE LAHTINE VÕISTLUS

Noorem rühm (9. ja 10. klass)

3. oktoober 2020

## Ülesanne 1. Etüleenglükool süsinikdioksiidist (7 p)

1,2-etaandiooli võib sünteesida metaanist, veest ja õhust alltoodud skeemi järgi.



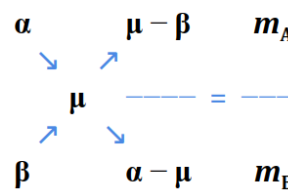
a) Kirjuta pideva noolega märgitud reaktsioonide tasakaalustatud võrrandid. (5)

b) Kirjuta summaarse reaktsiooni tasakaalustatud võrrand. (2)

## Ülesanne 2. Pearsoni ruut (10 p)

Pearsoni ruut on lihtne ja kiire meetod kindla kontsentratsiooniga lahuse valmistamiseks kahest erineva kontsentratsiooniga lahusest.

Oli kaks kelnerit, kes valmistasid hibiskuse teed. Üks tegi seda teekannus **A** ja teine teekannus **B**. Pärast tee valmistamist valasid nad oma teed tassidesse **M** ja **N** selliselt, et tassis **M** oli 150 g teed teekannust **A** ja 50 g teed teekannust **B**, ning tassis **N** oli 100 g teed teekannust **A** ja 100 g teed teekannust **B**.



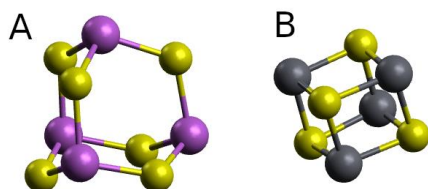
a) Kasutades Pearsoni ruutu, arvuta hibiskuse massiprotsent teekannudes **A** ja **B**, teades, et hibiskuse massiprotsent tassis **M** oli 2,43% ning tassis **N** – 2,01%. Olgu  $\alpha$  ja  $\beta$  hibiskuse massiprotsendid vastavalt teekannudes **A** ja **B** ning  $\mu$  hibiskuse massiprotsent tassis **M**. Oletame, et  $\alpha > \mu > \beta$ , seega  $\alpha$ ,  $\beta$  ja  $\mu$  on omavahel seotud Pearsoni ruudu kaudu järgmiselt:  $m_A/m_B = (\mu - \beta)/(\alpha - \mu)$ . (4)

Pärast pesid kelnerid oma teekanne kraaniveega. Pesemisprotsess nägi välja järgmine: teekann, mille põhja oli jäänud natukene teed, täideti ääreni veega ning seejärel valati kraanikaussi tühjaks. Pärast teekannu tühjendamist jäi selle põhja natukene lahjendatud teed. Seejärel korrati protseduuri (teekann täideti ääreni veega ja valati tühjaks).

b) Antotsüaanide hulka kuuluv tsüanidiin on üks looduslikest pigmentidest, mis annab hibiskusele sellele iseloomuliku punase värvuse. See ühend käitub happe-aluse indikaatorina, sest selle värvus sõltub vesinikioonide kontsentratsioonist lahuses ( $[\text{H}^+]$ , mol/dm<sup>3</sup>), olles punane, kui  $[\text{H}^+] > 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>, violetne, kui  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>  $> [\text{H}^+] > 10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup>, ning sinakasroheline, kui  $[\text{H}^+] < 10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup>. Kasutades Pearsoni ruutu, arvuta ääreni täidetud teekannus oleva lahuse vesinikioonide kontsentratsioon ( $[\text{H}^+]$ , mol/dm<sup>3</sup>) ning hinda selle värvust peale **i**) esimest ja **ii**) teist teekannu täitmist kraaniveega (kraanivees  $[\text{H}^+] = 10^{-9}$  mol/dm<sup>3</sup>). Enne pesemist oli teekannu põhja jäänud tees vesinikioonide kontsentratsioon  $[\text{H}^+] = 0,2 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>. Eelda, et  $[\text{H}^+]$  muutus on tingitud ainult lahuste segunemisest. Teekannu ruumala oli 480 cm<sup>3</sup> ning selle põhja jääb pärast tühjendamist alati 0,60 cm<sup>3</sup> vedelikku. (6)

### Ülesanne 3. Mineraalne "lumi" (10 p)

Planeedil 金星 on mäetipud kaetud mineraalse koostisega „lumega“. Selle „lume“ aurudest võib leida muuhulgas ka sulfiide **A** ja **B**, mis sisaldavad vastavalt elemente **X** ja **Y**. Need sulfiidid esinevad hüpoteetiliselt molekulidena, mille struktuurid on toodud all. Sulfiidide **A** ja **B** ühinemise tulemusel võivad tekkida mitmesugused mineraalid (segasulfiidid), mis moodustavadki vastava „lume“. Neis mineraalides sõltub koostiselementide täpne sisaldus rõhust, mille juures antud mineraal on moodustunud. Seega sõltub „lume“ koostis oluliselt mäetipu kõrgusest.



- Määra metallide **X** ja **Y** oksüdatsiooniastmed sulfiidides **A** ja **B**. (2)
- Tuvasta elemendid **X** ja **Y**, kui on teada, et mõlemad elemendid asuvad perioodilisustabeli 6. perioodis, nende aatommasside vahe on 1,8 amü ning elemendi **X** aatomnumber on ühe võrra suurem kui elemendil **Y**. (2)
- Leia arvutuste abil „lume“ koostisesse kuuluva mineraalide valemid, milles väevli sisaldus massi järgi on 15,61%, 16,15% ja 17,02%. (4)
- Kirjelda molekulide **A** ja **B** struktuuride omapärasid, mis põhjustavad nende lenduvust. (2)

### Ülesanne 4. Maakoore koostis (14 p)

Maakoores on massi järgi kõige levinumad elemendid O, Si, Al, Na, Ca, Fe, Mg, K ja Ti. Elemendid esinevad maakoores enamasti oksiididena, mille arvukad kombinatsioonid põhjustavad mineraalide mitmekesisust. Olgu  $N(E)$  elemendi **E** aatomite arv tuhande maakoores oleva aatomi kohta ning  $\%(E_xO_y)$  elemendi **E** oksidi massiprotsendiline sisaldus maakoores.

E	$N(E)$	$\%(E_xO_y)$
O	?	—
Si	?	56,90
Al	?	18,16
Na	33	?
Ca	?	5,78
Fe	?	?
Mg	18	3,40
K	?	3,09
Ti	2	0,75

- Kirjuta **i**) ühe happelise, **ii**) ühe aluselise ja **iii**) ühe amfoteerse oksidi valem. Oksiidide koostiselemendid vali maakoores levinuimate elementide loetelust. (3)
- Lähtudes tabelis toodud andmetest, arvuta  $N(\text{Si})$ ,  $N(\text{Al})$ ,  $N(\text{Ca})$  ja  $N(\text{K})$ . (5)
- Lähtudes tabelis toodud andmetest, arvuta  $\%(\text{Na}_2\text{O})$  ja  $\%(\text{Fe}_x\text{O}_y)$ . (2)
- Arvuta, milline on raua keskmine oksüdatsiooniaste maakoores. (4)

### Ülesanne 5. Väärismetallide keemia (12 p)

Metalle **A** ja **B** peetakse tihti sarnaseks nende väärtuse ja omaduste tõttu. Metall **A** on keemiliselt võrdlemisi inertne ja enamike hapetega ei reageeri, kuid samas reageerib kontsentreeritud happe **D** ja happe **E** seguga. Gaaside **F** ja **G** reaktsioonil tekib gaas, mille vees lahustumisel saadakse hape **D**. Gaase **F** ja **G** on võimalik saada näiteks söögisoola vesilahuse elektrolüüsil (**reaktsioon 1**). Hapet **E** saadakse oksidi **H** reaktsioonil veega (**reaktsioon 2**), mille käigus eraldub veel lämmastikoksiid. Hapniku massiprotsendiline sisaldus ( $w_o$ ) oksiidis **H** on 69,55%. Hapete **D** ja **E** kokku segamisel mahuvahekorras 3:1 (**reaktsioon 3**) tekib vesi, atomaarne **G** ja molekul **I**, mis

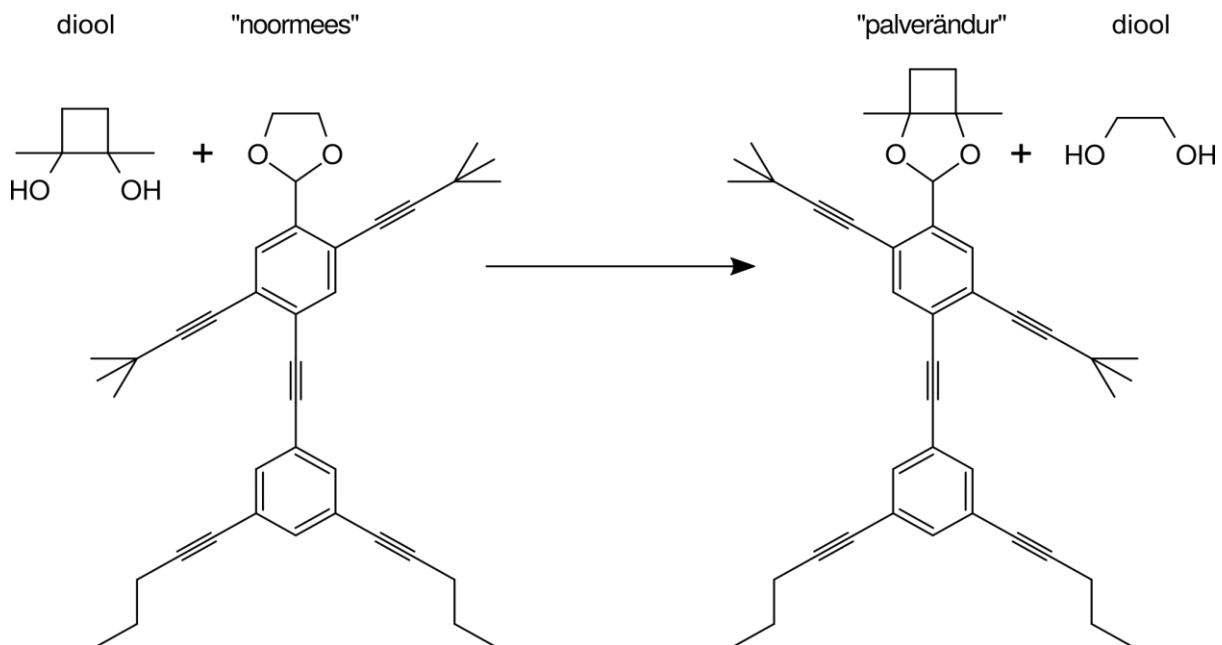
koosneb kolmest erinevast aatomist. Atomaarne **G** reageerib metalliga **A** (**reaktsioon 4**), mille tulemusel tekib sool **J**, kus **A** oksüdatsiooniaste (o.a) on III ning massiprotsent  $w_A = 64,94\%$ . **B** ei reageeri happega **D**, aga reageerib happega **E**, mille tulemusel tekivad lämmastikoksiid, vesi ja sool **K** (rahvakeeli põrgukivi), kus **B** o.a. on I (**reaktsioon 5**). Metall **A** ei oksüdeeru õhu käes, aga metalli **B** pind aja jooksul tumeneb, sest see reageerib õhus oleva hapniku ja gaasiga **C**. Antud reaktsiooni (**reaktsioon 6**) tulemusel tekivad vesi ja sool **L**, kus **B** o.a on I. Mädamunalõhnalise gaasi **C** lahustumisel vees saadakse nõrk hape.

a) Tuvasta ühendid **A–L** ning kirjuta nende valemid. (6)

b) Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonid **1–6** (6)

### Ülesanne 6. Kunstililiputid (10 p)

Graafilised struktuurvalemid on asendamatuks suhtlusvahendiks orgaanilise keemiaga tegelevatele keemikutele, kuna nende abil saab ühendite struktuure kiiresti ja lihtsalt kujutada. Keemiakaugetele inimestele tunduvad graafilised struktuurivalemid aga sageli hoopis väga keeruliste ning arusaamatutena. Tõestamaks vastupidist, sünteesis üks töörihm ainete perekonna, mille esindajad meenutavad väliselt inimesi. Nende lihtsaimast esindajast nn „noormeest“ ja sobivast dioolist (kahe hüdroksüülrühmaga (-OH) orgaanilisest ühendist) võib järgneva reaktsiooniskeemi järgi saada kõiki ülejäänud inimesi meenutavaid ühendeid.

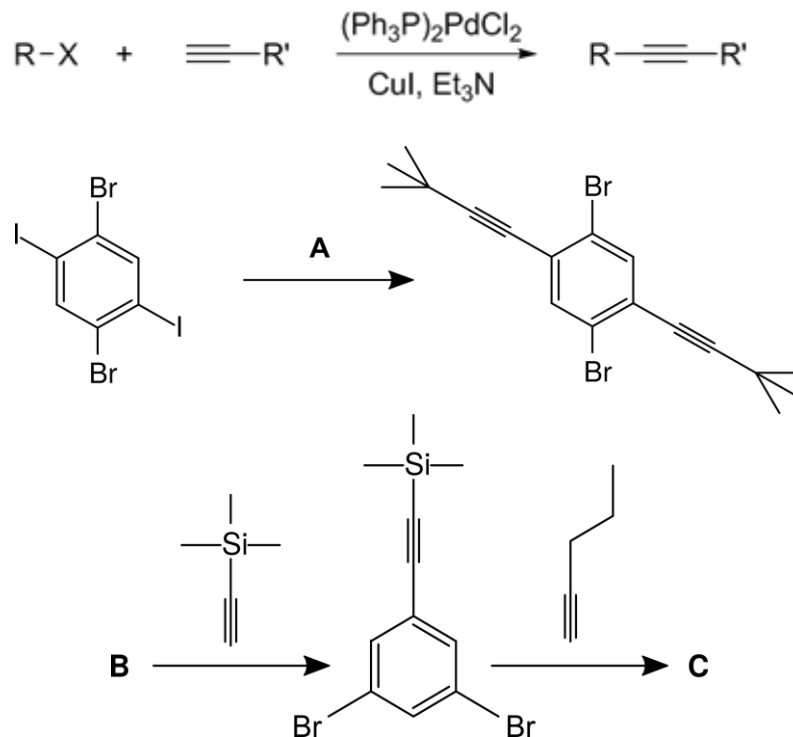


a) Joonista dioolide graafilised struktuurvalemid, mis on vajalikud järgmiste „peadega“ molekulide saamiseks: (5)

"Jõumees"	"Veiderdaja"	"Pagar"	"Kauboi"	"Kuningas"

b) Kas reaktsiooni toimumiseks on vajalik happeline, neutraalne või aluseline keskkond? (1)

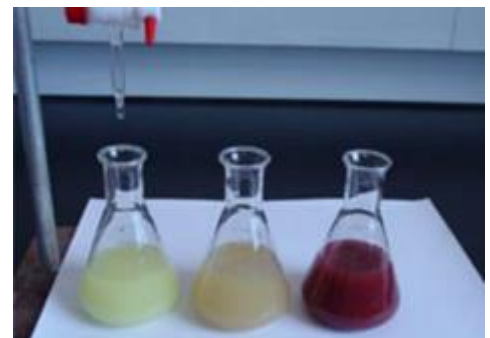
Mitmete “noormehe” sünteesimiseks vajalike “kehaosade” saamiseks kasutati Sonogashira reaktsiooni. Antud reaktsioonis reageerivad omavahel alküül- või arüülhalogeniid ( $R-X$ , kus  $X$  tähistab halogeeni) ja alküün ( $\equiv R'$ ), mille tulemusena moodustub side alküülhalogeniidi süsiniku, mis oli algselt seotud halogeeniga, ning alküüni kolmiksidemepoolses otsas algselt vesinikuga seotud süsiniku vahel.



- c) Joonista ainete A–C graafilised struktuurivalemid. (3)
- d) Järjesta alküülhalogeniidid  $R-Cl$ ,  $R-Br$  ja  $R-I$  nende reaktsioonivõime järgi Sonogashira reaktsioonis (alusta kõige väheaktiivsemast). (1)

### Ülesanne 7. Volhardi tiitrimine (13 p)

Kloriidioonide sisalduse määramiseks toiduainetes ja jookides saab kasutada Volhardi meetodit. Antud meetodi kohaselt lisatakse  $Cl^-$ -ioone sisaldavasse proovi lahusesse liias, kuid teadaoleva hulga täpse kontsentratsiooniga hapestatud hõbenitraadi lahust. Pärast reaktsiooni toimumist viiakse läbi tagasitiitrimine, kus titrandina kasutatakse kaaliumtiotsüanaadi ( $KSCN$ ) lahust. Tiitrimisreaktsiooni käigus reageerivad tiotsüanaatioonid liias olnud  $Ag^+$ -ioonidega. Indikaatorina kasutatakse Volhardi meetodis raud(III)ioone sisaldavat lahust.  $Fe^{3+}$ -ioonid moodustuvad vabade  $SCN^-$ -ioonidega veripunase värvusega kompleksi, ning seda värvilise kompleksi teket kasutatakse tiitrimise lõpp-punkti määramiseks.



Toiduainetetööstuse kvaliteedikontrolli laboris määrati uue Cheddari juustu kloriidioonide sisaldust. Selleks võeti 6,000 g juustu, mida töödeldi mitmeetapiliselt, kuni saadi lahus, milles olid kõik prooviks võetud juustutükis sisaldunud  $Cl^-$ -ioonid. Antud lahus kanti kvantitatiivselt üle 500,0  $cm^3$  mõõtekolbi, mis täideti seejärel destilleeritud veega märgini. Saadud lahust kasutati edaspidises tiitrimisprotseduuris. Selleks mõõdeti tiitrimiskolbi 100,0  $cm^3$  kirjeldatud lahust, millele lisati 5  $cm^3$  50%-list lämmastikhappe lahust, 50,00  $cm^3$  0,1000 M  $AgNO_3$  lahust, 3  $cm^3$  nitrobenseeni ja 1  $cm^3$  indikaatori (ammooniumraud(III)sulfaat,  $NH_4Fe(SO_4)_2$ ) lahust. Titrandina kasutati 0,1000 M  $KSCN$  lahust, mida kulus tiitrimiseks 39,47  $cm^3$ .

- a) Kirjuta **i)** hõbe- ja kloriidioonide vahelise reaktsiooni ja **ii)** tiitrimisreaktsiooni ioonvõrrandid. (2)
- b) Arvuta analüüsiks võetud juustutükis sisaldunud kloriidioonide mass. (4)
- c) Arvuta uue Cheddari juustu naatriumkloriidi massiprotsendiline sisaldus. Arvutustes eelda, et kõik kloriidioonid on pärit naatriumkloriidist. (2)
- d) Kirjuta võimaliku tiitrimisprotsessi käigus toimuva kõrvalreaktsiooni võrrand. *Vihje: Antud kõrvalreaktsiooni toimumine on võimalik tänu asjaolule, et hõbetiotsüanaadi lahustuvus on võrreldes hõbekloriidi lahustuvusega vees palju madalam.* (2)
- e) Miks lisati tiitritavale proovile nitrobenseeni? *Vihje: Nitrobenseeni asemel võiks kasutada ka mõnda teist veest suurema tihedusega ning proovi ja titrandi komponentidega mittereageerivat ühendit. Vastamisel toetu eelmise alapunkti d) vastusele.* (1)
- f) Kuidas oleks võimalik vältida alapunktis **d)** kirjeldatud kõrvalreaktsiooni toimumist? (1)
- Toiduainete kvaliteedikontrolli laboris oli tööl ka noor praktikant, kes soovis samuti antud analüüsi läbi viia. Kahjuks ei olnud ta kindel, millisel hetkel tiitrimine lõpetada, ning tiitris seetõttu proovi alati, kuni see oli värvunud tumepunaseks. Ülesande alguses toodud fotol on näha kolm kolbi. Esimeses kolvis on tiitritav proov enne tiitrimist, teises kolvis on proov, mida tiitrisid kogenenud analüütikud lõpp-punktini ning kolmandas kolvis on praktikandi tiitritud proov.
- g) Kas praktikandi määratud kloriidioonide sisaldus juustus oli suurem või väiksem võrreldes kogunud analüütikute poolt määratud kloriidioonide sisaldusega? (1)

### Ülesanne 8. Kummaline “magneesium” (12 p)

Keemiahuviline Kadri tahtis uurida magneesiumit. Ta otsis eri internetipoodidest magneesiumit ja lõpuks leidis selle ühest e-sportipoest. Kui e-sportipoe „magneesium“ kohale jõudis, avastas Kadri, et ostetud aine oli hoopis valge pulber, mis ei meenutanud sugugi metalli. Tegelikult koosneb see „magneesium“, mida kasutavad jõutõstjad ja mägironijad oma kätel selleks, et parandada haaret, hoopis enamjaolt magneesiumkarbonaadist. Kadri rääkis seejärel oma soovist ka keemiaõpetajale, kes oli nõus tüdrukut juhendama. Koos viisid nad läbi kaks erinevat katset. Esimeses katses lisasid nad kolbi (**kolb I**) 100 g 30%-list äädikhappe ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) lahust ning 19,4 g e-sportipoest ostetud “magneesiumit”. Teises katses lisasid nad kolbi (**kolb II**) aga 15,2 g kooli keemialaborist saadud metallist magneesiumit ning 100 g 30%-list äädikhappe lahust. Järgnevates ülesannetes eelda, et e-sportipoest ostetud “magneesium” koosneb ainult magneesiumkarbonaadist ( $\text{MgCO}_3$ ) ning katsetes ei suletud kolbe korgiga.

- a) Kirjuta ja tasakaalusta kolbides **i) I** ja **ii) II** toimunud reaktsioonide võrrandid. (2)
- b) Arvuta, kumb kolb (**I** või **II**) kaalub pärast reaktsioonide lõpuni kulgemist rohkem? Arvutustes eelda, et mõlemad kolvid on tühjalt täpselt sama rasked. (4)
- Järgmiseks valas tüdruk kolbides olevad reaktsioonisegud kokku suuremasse kolbi (**kolb III**). Pärast gaasimullide eraldumist märkas ta, et suure kolvi põhjas on tahke aine. Õpetaja andis tüdrukule pulbrilise sulfamiinhappe ( $\text{H}_3\text{NSO}_3$ ). Tegu on ainega, mis sarnaselt äädikhappele käitub üheprootonilise happena. Kadri lisas  $\text{H}_3\text{NSO}_3$  kolbi seni, kuni kogu tahke aine oli lahustunud. Seejärel valas ta kolbi liias naatriumhüdrosiidi lahust ja filtreeris tekkinud sademe, mille ta kuivatas täielikult õhukindlas ahjus ühe tunni jooksul u 400 °C juures.
- c) Kirjuta ja tasakaalusta kõikide toimunud reaktsioonide võrrandid. (3)
- d) Arvuta sulfamiinhappe hulk moolides, mis kulus suure kolvi põhjas olnud tahke aine lahustamiseks. (2)
- e) Arvuta kuiva pulbri mass eeldusel, et filtrimisel ja aine ülekandmisel tekkivad kaod on 30%. (1)

### Ülesanne 9. “Hellish inferno” (10 p)

2007. aastal toimus USAs Jacksonville’is asuvas keemiatehases T2 Laboratories plahvatus. Õnnetuse hetkel toodeti seal reaktoris metüülsüklopentadienüül mangaantrikarbonüül (MCMT). Antud ühendit kasutatakse kütuselisandina selle oktaaniarvu suurendamiseks.

Tootmisprotsess koosnes tervikuna kolmest etapist, kus esimeses etapis viidi läbi reaktsioon metallilise naatriumi ja 1-metüültsüklopenta-1,3-dieeni vahel, mille käigus tekkis MCMT. Sünteesi viidi läbi kasutades solvendina 1-metoksü-2-(2-metoksüetoksü)etaani (diglüm,  $C_6H_{14}O_3$ ). Tegu on eksotermilise reaktsiooniga, ning reaktsioonisegu õigeaegne jahutamine on seega väga oluline. Sünteesieeskirjakohaselt tuli reaktsiooni läbi viia  $177\text{ }^\circ\text{C}$  juures. Saatuslikul päeval esines aga jahutussüsteemi töös tõrge, mistõttu reaktsioonisegu temperatuur tõusis liiga kõrgele. Kui reaktsioonisegu temperatuur oli jõudnud  $199\text{ }^\circ\text{C}$ -ni, hakkas reaktoris toimuma naatriumi ja solvendi vaheline veelgi eksotermilisem kõrvalreaktsioon. Selle tulemusena tõusis rõhk reaktoris kriitilise piirini ning toimus plahvatus.

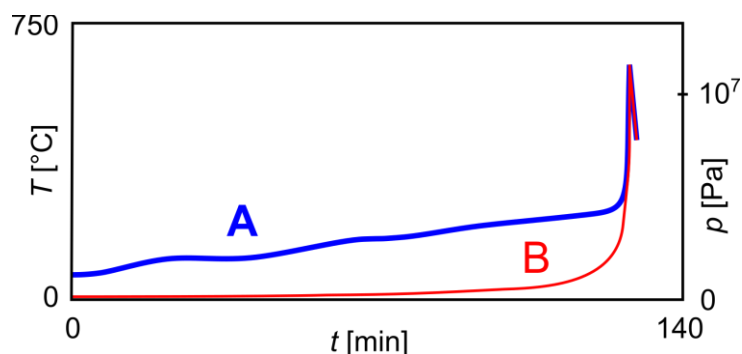
**a)** Arvuta, kui palju energiat (GJ) vabaneks sünteesiprotsessis kasutatud solvendi täielikul põlemisel. Eelda, et 10000-liitrise reaktori kogumahust täitis solvent 30%.

$$\Delta_f H(C_6H_{14}O_3) = -556,4 \text{ kJ/mol}; \Delta_f H(H_2O) = -285,8 \text{ kJ/mol}; \Delta_f H(CO_2) = -393,5 \text{ kJ/mol};$$

$$\rho(C_6H_{14}O_3) = 937 \text{ g/dm}^3. \quad (3)$$

**b)** Keemiatehases toimunud plahvatus tugevust hinnati samaväärseks 635 kg TNT poolt põhjustatava plahvatusena. 1 tonni TNT plahvatamisel eraldub 4,184 GJ energiat. Arvuta plahvatus efektiivsus, ehk kui palju energiat eraldus realselt plahvatus käigus võrreldes eelmises punktis **a)** arvutatud teoreetilise energia hulga, mis eralduks sünteesis kasutatud solvendi täielikul põlemisel. (2)

Inimelusid nõudnud õnnetuse uurimisel teostati ka reaktsioonisegu kalorimeetriline analüüs. Selleks viidi MCMT tootmisreaktsiooni läbi suletud anum, milles oleva reaktsioonisegu temperatuuri tõsteti väliselt konstantse kiirusega. Analüüsitulemused on toodud alloleval graafikul.



**c)** Kumb joon graafikul vastab temperatuurile ning kumb rõhule? (1)

**d)** Millisel temperatuuril leidis aset plahvatus? (1)

**e)** Miks esineb graafikul järsk tõus? (2)

**f)** Miks esineb pärast tõusu langus? (1)