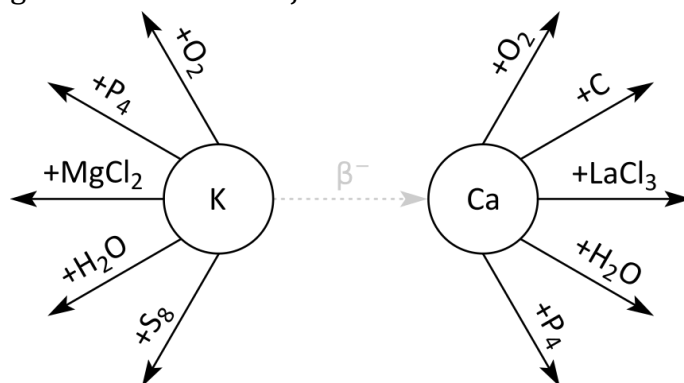


2021/2022. öa keemiaolümpiaadi lahtise võistluse ülesanded
 Noorem rühm (9. ja 10. klass)
 2. oktoober 2021

1. Kaaliumi ja kaltsiumi keemia (10 p)

Kirjuta iga skeemil märgistatud reaktsiooni jaoks sobilik tasakaalustatud reaktsioonivõrrand.



2. Piima standardiseerimine (10 p)

Piima standardiseerimiseks kasutatakse sageli Pearsoni ruutmeetodit. Standardiseerimine tähendab teatud piima koostisosa (rasva, valgu, kuivainet vm) viimist sellise tasemeni, et valmistoodete vastaks etteantud nõuetele. Pearsoni ruut on lihtne ja kiire meetod kindla kontsentratsiooniga lahuse valmistamiseks kahest erineva kontsentratsiooniga lahusest. Olgu m_A suurema rasvasisaldusega komponendi mass, m_B väiksema rasvasisaldusega komponendi mass, α suurem rasvasisaldus, β väiksem rasvasisaldus ja μ standardiseeritud piima rasvasisaldus.

$$\begin{array}{ccc} \alpha & \mu - \beta & m_A \\ \downarrow & \nearrow & \\ & \mu & \text{---} = \text{---} \\ \nearrow & \downarrow & \\ \beta & \alpha - \mu & m_B \end{array}$$

- Laekuva piima keskmine rasvasisaldus on 4,20% ja kogus 15600 kg. Sellest on vaja valmistada 3,50% piim. Arvuta lössi mass (rasvasisaldusega 0,10%), mis kulub piima standardiseerimiseks. (2)
- Tankis on 3,0% piima 6400 kg. Sellest on tarvis valmistada 4,5% valgupiima. Arvuta koore mass (rasvasisaldusega 35%), mis kulub piima standardiseerimiseks. (2)
- Tellimuse kohaselt tuleb valmistada 7400 kg 20% hapukoort. Separeerimiselt tuleva koore rasvasisaldus on 36%. Standardiseerimine viiakse läbi 3,3% piimaga. Arvuta vaja mineva koore ja piima massid. (3)
- 13,3 tonni 3,20% keefiri valmistamiseks kasutatakse 3,00% piimaja 15,0% koort. Arvuta vaja mineva piima ja koore massid. (3)

3. Katalüsaatorid (10 p)

Teatud wolframil ja niklil põhinevaid katalüsaatoreid valmistatakse tavaliselt alumiiniumoksiidkandjal. Selleks töödeldakse Al_2O_3 pinda $(\text{NH}_4)_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ja $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lahustega, seejärel kuivatatakse ja kaltsineeritakse ehk kuumutatakse kindlal temperatuuril. Katalüsaatori aktiivseteks komponentideks peetakse wolfram(VI)oksiidi ja nikkel(II)oksiidi. On teada, et selline katalüsaator sisaldab massi järgi kokku 20% WO_3 ja NiO , kusjuures $\text{W}:\text{Ni}$ aatomite hulga suhe on 1:2.

- Arvuta $(\text{NH}_4)_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ja $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ massid naelades (lb, 1 lb = 453,59237 g), mis kuuluvad 1000 kg katalüsaatori valmistamiseks. (6)
- Lõpeta ja tasakaalusta Ni regenereerimise reaktsioonivõrrandid i)–iv): (4)
 - $\text{NiS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO}$
 - $\text{NiO} + \text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$
 - $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$
 - $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

NB $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ on komplekssool, kus Ni^{2+} iooniga on seondunud kuus NH_3 molekuli.

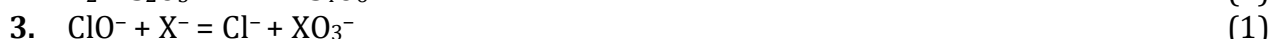
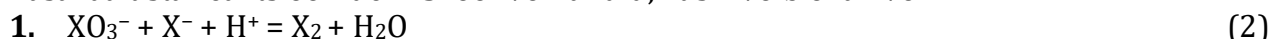
4. Jodomeetriline tiitrimine (10 p)

Kaaliumjodiidi ja kaaliumbromiidi sisaldust määrati neutraalses lahuses jodomeetrilise tiitrimisega järgnevalt:

(1) Pipeteeriti 25 cm³ proovilahust Erlenmeyeri kolbi, seejärel lisati 1 g bensoehapet. Pipetiga lisati 25 cm³ 0,01700 mol·dm⁻³ KIO₃ lahust. Jodiid oksüdeerus joodiks (reaktsioon 1) ja bromiid jäi muutumatuks. Lahust keedeti, et tekkinud jood lenduks. Seejärel lahust jahutati ja lisati 10 cm³ 10% KIO₃ lahust ning 5 cm³ 2 mol·dm⁻³ väävelhapet ja pisut katalüsaatorit (reaktsioon 1). Saadud lahuse tiitrimiseks kulus 23,60 cm³ 0,1000 mol·dm⁻³ Na₂S₂O₃ lahust (reaktsioon 2).

(2) Pipeteeriti 25 cm³ proovilahust Erlenmeyeri kolbi, seejärel lisati 1 g NaH₂PO₄·2H₂O ja 10 g NaCl. Lisati veel 5 cm³ 0,5 M NaClO ja loksutati anumast, et oksüdeerida jodiid ja bromiid jodaadiks ja bromaadiks (reaktsioon 3*). NaClO liig neutraliseeriti naatriummetanaadiga. Lisati 10 cm³ 10% KI lahust ja 5 cm³ 2 M väävelhapet ning pisut katalüsaatorit (reaktsioon 1*). Saadud lahuse tiitrimiseks kulus 30,17 cm³ 0,1000 M Na₂S₂O₃ lahust (reaktsioon 2*). *Vihje: Tärniga tähistatud reaktsioonides tekivad nii jodiid, kui ka broomi ühendid.*

a) Tasakaalusta reaktsioonide 1-3 ioonvõrrandid, kus X võib olla I või Br:

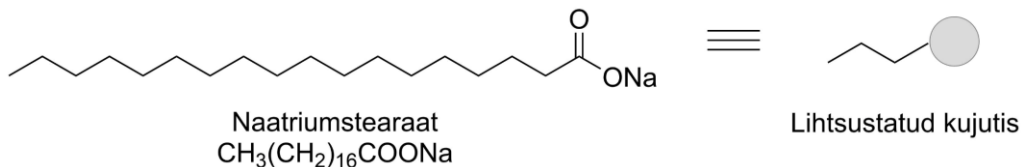


b) Arvuta KI ($M = 166 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) sisaldus proovilahuses ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). (3)

c) Arvuta KBr ($M = 119 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) sisaldus proovilahuses ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). (3)

5. Seebi mitsellid (10 p)

Stearaation, mis tekib naatriumstearaadi (joonisel) dissotsieerumisel lahuses, on amfiifiline: selle pikk alküülalabel on hüdrofoobne, kuid karboksülaatrühm on hüdrofiilne. Lahustes moodustavad stearaatanioonid erinevaid agregaatide, millest lihtsaimaid võib kirjeldada sfääridena, mille pinnal on hüdrofiilsed rühmad ning "sisemuses" hüdrofoobsed alküülalabelad. Selliseid agregaatide tuntakse eelkõige mitsellide nime all.



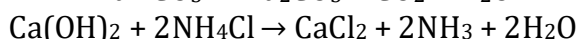
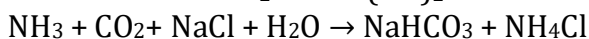
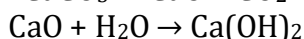
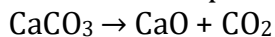
a) Joonista skeem, mis kujutab **i**) stearaationide mitselli vees, **ii**) stearaationide mitselli mitte-polaarses lahustis, **iii**) mulla või õlipleki dispersiooni stearaationide mõjul. (3)

b) Arvuta minimaalne naatriumstearaadi ($M = 306,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) mass, mis kulub 1 g õlist ($\rho = 0,92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) emulsiooni valmistamiseks eeldades, et üks stearaatanioon katab 0,10 mm diameetriga õlilga pinnalt 1 nm². *Vihje: kera ruumala ja pindala on antud vastavalt valemitega $V_{\text{kera}} = 4/3 \cdot \pi r^3$ ja $S_{\text{kera}} = 4\pi r^2$.* (4)

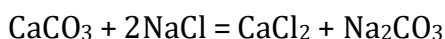
c) Arvuta minimaalne naatriumstearaadi mass, mis kulub 1,0 dm³ ruumalaga seebimulli puhumiseks, eeldades, et kaks stearaataniooni katavad seebimulli sisemiselt ja väliselt pinnalt kokku 1 nm². (3)

6. Hou protsess (10 p)

1860ndatel arendas Ernest Solvay pesusooda tootmise protsessi, mille olulisemad etapid on:



protsessi kirjeldav summaarne reaktsioonivõrrand on:



1930ndatel Te-Pang Hou vahetas CO₂ allikat ja modifitseeris protsessi nii, et põhiproduktideks saadi Na₂CO₃ ja NH₄Cl, millest viimast kasutatakse väetisena. Hou protsessi saab siduda protsessidega, milles kõrvalproduktina eraldub CO₂. Ammoniaak lisatakse emalahusesse pärast NaHCO₃ filtreerimist, et viia HCO₃⁻ ioonid üle CO₃²⁻ ionideks. Seejärel lisatakse külmale emalahusele segades peene pulbrina NaCl. Jahutamisel Na₂CO₃ ei sadene, sest selle lahustuvus on võrdlemisi suur, selle asemel kristalliseerub NH₄Cl. Edasi jätkub kõik tsükliks: pärast NH₄Cl filtreerimist lisatakse uuesti lahusesse CO₂ ning NH₃ ja nii edasi. NaCl lisatakse nii palju, et lahus oleks küllastunud, kuid NaCl ei sadeneks välja. NaCl ja NH₄Cl lahustuvused (g/1000 g H₂O) on toodud tabelis, kus keskmine veerg igal temperatuuril vastab punktile kus lisaks NH₄Cl sadeneb ka NaCl.

T / °C	-10			0			20			35		
NaCl	331	275	0	352	279	0	356	258	0	361	239	0
NH ₄ Cl	0	122	263	0	143	294	0	215	375	0	277	434

- a) Kirjuta Hou protsessi summaarne võrrand. (1)
- b) Selgita, miks ei tohiks NH₄Cl ja NaCl koos sadeneda. (1)
- i) NH₄Cl kasutatakse väetisena ja NaCl lisand on soovimatu kuna võib tekitada taimedele kahju.
- ii) Niiskes keskkonnas katalüüsib NaCl lisand NH₄Cl hüdrolyüüsi.
- iii) NaCl kaassadenemine aeglustab sadenemisprotsessi.
- c) Arvuta, mitu grammi NH₄Cl sadeneb küllastunud lahusest (434 g NH₄Cl/1000 g H₂O), kui lahust jahutada i) -10 °C, ii) 0 °C, iii) 20 °C-ni. (3)
- d) Arvuta mitu grammi NH₄Cl sadeneb emalahusest (215 g NH₄Cl/1000 g H₂O) kui seda küllastada NaCl-ga ja jahutada i) -10 °C, ii) 0 °C, iii) 20 °C-ni. (3)
- e) Selgita, miks kasutatakse tööstuses NH₄Cl kristalliseerimiseks temperatuure vahemikus 5–10 °C ja mitte märgatavalt madalamaid temperatuure. (2)
- i) Protsess on madalatel temperatuuridel liiga aeglane.
- ii) Protsess on kõrgematel temperatuuridel liiga kiire.
- iii) Temperatuuri langetamise energiakulu on liiga suur.
- iv) Madalal temperatuuril tekivad liiga väikesed kristallidid.

7. Soolade segu (10 p)

Vees lahustati 33,32 g NaF, AlCl₃ ja MgBr₂ segu. Saadud lahusele lisati liias AgNO₃ vesilahust. Sadenes 53,20 g AgCl ja AgBr segu (reaktsioonid **1** ja **2**). Lahusesse jäi Na₃[AlF₆] (reaktsioon **3**). Sademe töötlemisel (NH₄)₂CO₃ vesilahusega tekkis vees lahustuv komplekssool [Ag(NH₃)₃]Cl (reaktsioon **4**), kusjuures sademe mass vähenes 18,80 grammini.

- a) Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonide **1–4** võrrandid. (4)
- b) Arvuta i) NaF, ii) AlCl₃, ja iii) MgBr₂ massiprotsendiline sisaldus lähtesegus. (6)

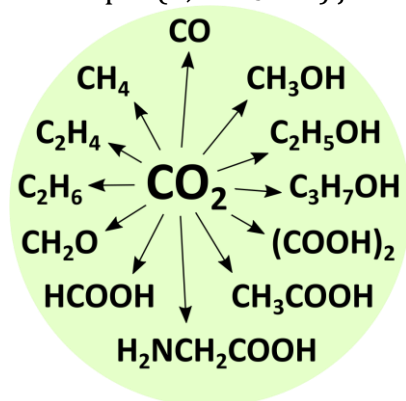
8. Lämmastiku keemia (10 p)

Normaalingimustellämmastik vesiniku ja hapnikuga ei reageeri, kuid karmimates tingimustes on see võimalik ning tekivad vastavalt ühendid **A** ja **B**. Ühend **A** reageerib katalüsaatori juuresolekul hapnikuga ning tekib oksiid **B** (reaktsioon **1**). Küllastatud NaOH lahuses tekib hapniku juuresolekul oksiidist **B** sool **C**. Tugeva oksüdeerijaga, nt vesinikperoksiidiga (H₂O₂), töötlemisel saadakse soolast **C** sool **D**. Kontsentreeritud NaOH vesilahuses tekib reaktsioonil tsingiga ühendist **D** komplekssool Na₂[Zn(OH)₄] ning eraldub gaas **A** (reaktsioon **2**). **A** oksüdeerimisel NaOCl-ga tekib plahvatusohtlik ühend **E** (w_N = 87,4%) (reaktsioon **3**), mille dimetüülderivaati kasutatakse raketikütusena.

- a) Kirjuta ühendite **A–D** brutovalemid. (2)
- b) Tuvasta arvutustega ühend **E**. (2)
- c) Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonide **1–3** võrrandid. (6)

9. Säätsev keemia (10 p)

Süsihappegaasi (CO_2) elektrokeemiline redutseerimine võib võimaldada kütuste ja kemikaalide säästvat tootmist juba lähitulevikus. CO_2 elektroredutseerimine võimaldab toota mitmeid ühendeid, mille saamiseks pole hetkel jätkusuutlikke meetodeid: süsinikmonooksiidi (CO), metaanhapet (ühend **A** brutovalemiga CH_2O_2), metanooli (**B**, CH_4O), metaani (CH_4) ja eteeni (**C**, C_2H_4), etaandihapet (**D**, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), aminoetaanhapet (**E**, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) ja mitmeid teisi väärtuslikke ühendeid.



- a) Kirjuta ja tasakaalusta CO_2 elektrokeemilise redutseerimise teel ühendite **A–E** saamist kirjeldavad reaktsioonivõrrandid **i)–v)**: (5)
i)–iv) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{A–D}$ ja **v)** $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{E}$.
- b) Joonista ühendite **A–E** struktuurivalemid. (5)