2022/2023. õa keemiaolümpiaadi lahtise võistluse ülesanded
Vanem rühm (11. ja 12. klass)
1. oktoober 2022
Lahendused

1. Kütame maja (13 p)

a) m = 10^5 Pa·200 m^3/(8,314 J·mol^{-1}·K^{-1} 273,15 K)·28,96 g·mol^{-1} = 255022 g ≈ **255 kg** (2)
b) n_{metaan} = 750 g/(16,04 g·mol^{-1}) = 46,8 mol (0,5)
n_{etaan} = 250 g/(30,07 g·mol^{-1}) = 8,31 mol (0,5)
c) $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ (1)
$2C_2H_6 + 7O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O$ (1)
d) Q_{metaan} = −[−393,47 + 2·(−285,83) − (−74,53)] kJ·mol^{-1} = **890,60 kJ·mol^{-1}** (1)
Q_{etaan} = −1/2·[4·(−393,47) + 6·(−285,83) − 2·(−83,75)] kJ·mol^{-1} = **1560,68 kJ·mol^{-1}** (1)
e) $Q_{maagaas}$ = −[46,76·(−890,60)+8,31·(−1560,68)] mol = **54600 kJ·kg^{-1}** (1)
f) Q = 0,718 kJ·kg^{-1}·K^{-1}·(293,15−263,15) K·255 kg = **5490 kJ** (1)
g) $m_{maagaas}$ = 5492,7 kJ/(54614)kJ·kg^{-1}) = 0,1006 kg = **101 g** (1)
h) $n_{vesinik}$ = 1000 g/(2,016 g·mol^{-1}) = 496 mol
$Q_{vesinik}$ = 496 mol·285,83 kJ·mol^{-1} = 142000 kJ·kg^{-1}
$m_{vesinik}$ = 5492,7 kJ/(141781 kJ·kg^{-1}) = 0,0387 kg
Δ = 31·[5,7 €·kg^{-1}·0,1006 kg − 5,0 €·kg^{-1}·0,0387 kg] = **12 €** (3)
Antud arvutus on ligikaudne ning ei arvesta maja soojuskadudega.
Reaalse kütusekulu arvutamise jaoks palun pöörduge spetsialisti poole.

2. Vesinik (9 p)

Allikad:
- EU hydrogen policy.
- H. Ritchie, M. Roser, P. Rosado, CO_2 and Greenhouse Gas Emissions, Our World in Data. (2020).
- Y. Wang, Y. Pang, H. Xu, A. Martinez, K.S. Chen, PEM Fuel cell and electrolysis cell technologies and hydrogen infrastructure development – a review, Energy Environ. Sci. 15 (2022) 2288–2328.

a) CO_2 eraldub 1,877·10^9·1,89 = 3,55·10^9 t
100% on 3,55·10^9/0,10 = 3,55·1010^{10} t ehk 35,5 miljardit tonni CO_2. (2)
b) $m_{CO_2,\ vesinik}$ = 10/100·0,76·9,3 kg = **0,71 kg** (0,5)
C_8H_{18} +12,5O_2 = 8CO_2 + 9H_2O (1)
$m_{CO_2,\ bensiin}$ = 10/100·4100·8·44 g·mol^{-1}/(114 g·mol^{-1}) = 1266 g = **1,3 kg** (0,5)
c) i) $m_{H_2\ paak}$ = 3000 MJ/120 MJ·kg^{-1}/0,60·20 = **832 kg** (1)
ii) $m_{akupaak}$ = 3000000 kJ/900 kJ·kg^{-1} = **3333 kg** (1)
d) n_{H_2} =49·101325·0,05 Pa·m^3/(293·8,314 K·Pa·m^3·K^{-1}·mol^{-1}) = 102 mol (2)
t = 102 mol·6,02·10^{23} mol^{-1}/(5,0·10^{17} s^{-1}) = 1,23·10^8 s = **3,9 aasta** (1)

3. Lämmastikhappe tootmine (10 p)

a) $v_{①}(CH_4)$ = ½ · 1000 = 500 mol·s^{-1} (0,5)
$v_{①}(H_2O)$ = ½ · 1000 = 500 mol·s^{-1} (0,5)
$v_{②}(H_2)$ = 3 · ½ · 1000 = 1500 mol·s^{-1} (0,5)
$v_{③}(CO)$ = ½ · 1000 = 500 mol·s^{-1} (0,5)
$v_{④}(O_2)$ = ¼ · ½ · 1000 = 125 mol·s^{-1} (0,5)
$v_{⑤}(CO) = v_{③}(CO) - 2 \cdot v_{④}(O_2)$ = 250 mol·s^{-1} (1)
$v_{⑥}(N_2)$ = ½ · 1000 = 500 mol·s^{-1} (0,5)
b) i) **4**NH_3 + **5**O_2 → **4**NO + **6**H_2O (1)
ii) **2**NO + **1**O_2 → **2**NO_2 (1)

iii) $\mathbf{3}NO_2 + \mathbf{1}H_2O \rightarrow \mathbf{2}HNO_3 + \mathbf{1}NO$ (1)

c) $NH_3 + 2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O$ (1)

d) $n_{NO} = 0{,}056\ dm^3 / 22{,}4\ dm^3 = 0{,}0025$ mol

$n_{HNO_3} = 2 \cdot 0{,}0025$ mol $= 0{,}005$ mol

$c = 0{,}005/0{,}200\ mol \cdot dm^{-3} = 0{,}025$ M (1)

$pH = -\log[H^+] = -\log(0{,}025) = 1{,}6$ (1)

4. Superhapped (10 p)

Allikas: G.A. Olah, G.K.S. Prakash, and A. Goeppert. "Fluorinated superacidic systems." *Actualite Chimique* 301 (2006): 68. https://bit.ly/3DOZpM0

a) **X** – F (1)

Y – Sb (1)

$M(\mathbf{X}) = 2M_\mathbf{B} - M_\mathbf{C} = 19{,}00\ g \cdot mol^{-1}$

$M(\mathbf{Y}) = M_\mathbf{B} - 6M(X) = 121{,}8\ g \cdot mol^{-1}$

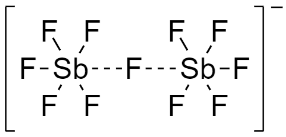
b) **A** – H_2F^+ (1)

B – $[SbF_6]^-$ (1)

C – $[Sb_2F_{11}]^-$ (1)

D – $[Sb_3F_{16}]^-$ (1)

c) Ioon **C** on dimeerne anioon $[Sb_2F_{11}]^-$ (1)



d) **E** = $H_2Sb_2F_{12} = [H_2F^+][Sb_2F_{11}^-]$ (1)

F = $H_3Sb_2F_{13} = [H_3F_2^+][Sb_2F_{11}^-]$ (1)

G = $H_2SbF_7 = [H_2F^+][SbF_6^-]$ (1)

5. Lantanoidide keemia (10 p)

Allikas: F-block Chemistry by Helen C. Aspinall Oxford University Press (2020).

a) Eu^{2+} elektronvalem: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ \mathbf{4f^7}$ (1)

(5d elektrone pole, $6s^2$ elektronid loovutatud)

Lu^{3+} elektronvalem: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ \mathbf{4f^{14}}$ (1)

($6s^2$ ja $5d^1$ elektronid loovutatud)

Ce^{4+} elektronvalem: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$ (1)

($6s^2\ 4f^1$ ja $5d^1$ elektronid loovutatud)

b) **Reaktsioon I**: $Ln_2(C_2O_4)_3 \rightarrow Ln_2O_3 + 3CO + 3CO_2$ (2)

Reaktsioon II: $Ln_2O_3 + 6HF \rightarrow 2LnF_3 + 3H_2O$ (1)

Reaktsioon III: $2LnF_3 + 3Ca \rightarrow 2Ln + 3CaF_2$ (1)

c) $\mathbf{1}Ln_2O_3 + \mathbf{3}Cl_2 + \mathbf{3}C \rightarrow \mathbf{2}LnCl_3 + \mathbf{3}CO$ (1)

$\mathbf{2}LnCl_3 + \mathbf{1}Ln \rightarrow \mathbf{3}LnCl_2$ (1)

d) $\mathbf{2}CeF_3 + \mathbf{1}F_2 \rightarrow \mathbf{2}CeF_4$ (1)

6. Tundmatu lantanoid (11 p)

Allikas: F-block Chemistry by Helen C. Aspinall Oxford University Press (2020).

a, b) Alustame ühendist **B**. Aluse lisamisel moodustavad Ln^{3+} ioonid hüdroksiide üldvalemiga $Ln(OH)_3$. Kui $w_O = 23{,}65\%$, siis:

$w_H = M_H \cdot w_O / M_O = 23{,}65\% \cdot 1{,}008\ g \cdot mol^{-1} / (16{,}00\ g \cdot mol^{-1}) = 1{,}49\%$

Järelikult: $w_\mathbf{Z} = 100\% - 23{,}65\% - 1{,}49\% = 74{,}86\%$

Järelikult: $M_\mathbf{Z} = w_\mathbf{Z} \cdot 3M_O / w_O = 152{,}01\ g \cdot mol^{-1}$, mis vastab euroopiumi (Eu) molaarmassile $152{,}0\ g \cdot mol^{-1}$. Järelikult **Z** = Eu ja **B** = $Eu(OH)_3$. (2×1)

Sarnaselt jätkame ühendiga **C**. Tulenevalt soola $\mathbf{X}_3(PO_4)_4$ valemist, elemendi **X**

oksüdatsiooniaste on +4. Järelikult **X** reageerib alustega moodustades hüdroksiidi valemiga **X**$(OH)_4$. Kui w_O = 21,33%, siis:
w_H = 21,33%·1,008 g·mol^{-1}/(16,00 g·mol^{-1}) = 1,44%
Järelikult: $w_\mathbf{X}$ = 100% – 21,33% – 1,44% = 77,23%
Järelikult: $M_\mathbf{X} = w_\mathbf{X} \cdot 4M_O/w_O$ = 231,7 g·mol^{-1}, mis vastab thoriumi (Th) molaarmassile 232,0 g·mol^{-1}. Järelikult **X** = Th ja **C** = $Th(OH)_4$. (2×1)
Vastavalt ülesande kirjeldusele **D** on aluse **A** koostisesse kuuluva leelismetalli **M** ja fosfaatiooni PO_4^{3-} sool valemiga $\mathbf{M}_3PO_4$. Kui w_O = 39,04%, siis:
$w_P = w_O \cdot M_P/4M_O$ = 39,04%·30,97 g·mol^{-1}/(4·16,00 g·mol^{-1}) = 18,89%
Järelikult: $w_\mathbf{M}$ = 100% – 39,04% – 18,89% = 42,07%
Järelikult: $M_\mathbf{M} = w_\mathbf{M} \cdot 4M_O/3 \cdot w_O$ = 22,99 g·mol^{-1}, mis vastab naatriumi (Na) molaarmassile 22,99 g·mol^{-1}. Järelikult **M** = Na, **A** = NaOH ja **D** = Na_3PO_4. (3×1)

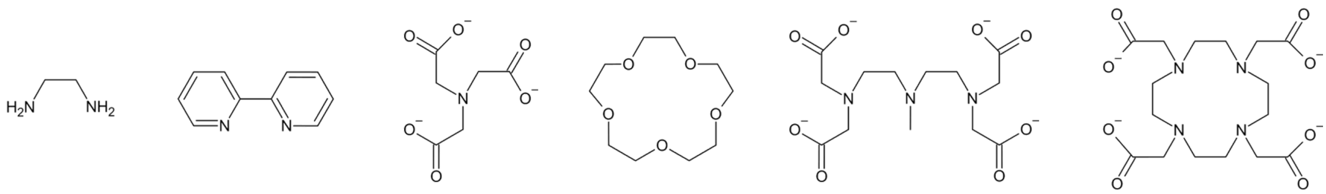
c) Kompleksis **E**, mille valem on $[EuCl_2(H_2O)_n]Cl$ on w_O = 26,20%.
Kui n = 1, siis:
w_O = (16,00 g·mol^{-1})/(152,0 + 3·35,45 + 2·1,008 + 16,00 g·mol^{-1})·100% = 5,79%
Sarnaselt leiame, et:
kui n = 6, siis w_O = **26,20%**
Järelikult n = 6 ning Eu koordinatsiooni arv ühendis $[EuCl_2(H_2O)_6]Cl$ on 8. (2)

d) $n_\mathbf{E}$ = 0,041 g/[(152,0 + 3·35,45 + 12·1,008 + 6·16,00) g·mol^{-1}] = 0,00011 mol
Reaktsioon kulgeb vahekorras 2 (Eu^{3+}) : 1 (Eu): (1)
$2[EuCl_2(H_2O)_6]Cl + Eu \rightarrow 3EuCl_2 + 6H_2O$
Järelikult oleks vaja lisada:
m_{Eu} = 0,00011 mol·(152,0 g·mol^{-1})/2 = 0,0084 g = **8,4 mg** puhta Eu. (1)

7. Lantanoidide kompleksid (9 p)

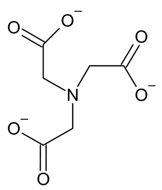
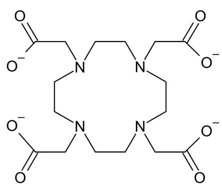
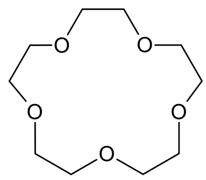
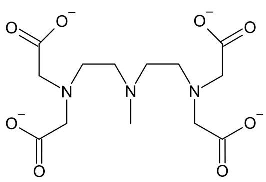
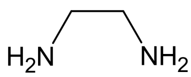
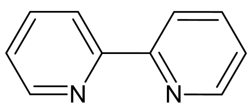
Allikas: F-block Chemistry by Helen C. Aspinall Oxford University Press (2020).

a)



Iga järjekorras õigesti paigutatud ligandi eest 1 p. (6)

b) Kompleksis $[Nd(EDTA)(H_2O)_3]^-$ on Nd^{3+} koordinatsiooniarv 9. (3)

 4 koordineerivat aatomi, n = 5	 8 koordineerivat aatomi, n = 1	 5 koordineerivat aatomi, n = 4
 7 koordineerivat aatomi, n = 2	 2 koordineerivat aatomi, n = 7	 2 koordineerivat aatomi, n = 7

8. Euroopiumi sära (8 p)

Allikas: F. Stomeo, C. Lincheneau, J.P. Leonard, J.E. O'Brien, R.D. Peacock, C.P. McCoy, et al., Metal-Directed Synthesis of Enantiomerially Pure Dimetallic Lanthanide Luminescent Triple-Stranded Helicates, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 9636–9637.

a) t = 10 g·96485 C·mol^{-1}·3/(152,0 g·mol^{-1}·0,20 A) = 95200 s = **26 tundi** (2)

b) V_{Cl_2} = 3/2·10 g/(152,0 g·mol^{-1})·22,4 mol·dm^3·mol^{-1} = **2,2 dm^3** (1)

c) Graafikult on näha, et luminestsentsi intensiivsus on maksimaalne kui Eu^{3+} ja **R** moolsuhe on umbes 0,65:1.

Järelikult, iga Eu^{3+} kohta on lahuses umbes: 1/0,65 ≈ 1,5 ligandi **R** molekuli. (1)

Väikseimad täisarvulised x ja y väärtused antud moolsuhe korral on: x = 2 ja y = 3. (1)

d) Ligandi **R** struktuuris on 6 lämastiku aatomid. Eu_xL_y kompleksis on kolm **R** molekuli, milles kokku oleks 3·6 = 18 lämastiku aatomit. (1)

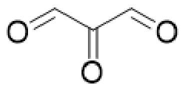
Ehk kahe Eu^{3+} kohta on 18 koordineerivat aatomit, mis vastab koordinatsiooniarvule 9. (1)

e) Kui Eu^{3+} ja L moolsuhe on 1:1, moodustab Eu^{3+} kuus sidemet ühe ligandi **R** molekuliga. Järelikult Eu^{3+} solvaatkatesse jääb ruumi 9 – 6 = 3 vee molekuliks. (1)

9. Osonolüüs (10 p)

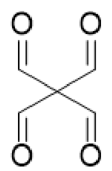
a) ^{1}H TMR spektroskoopia ja massispektromeetria. (2)

b) (2)



A

$C_3H_2O_3$

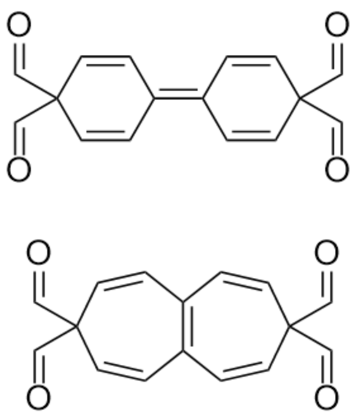


B

$C_5H_4O_4$

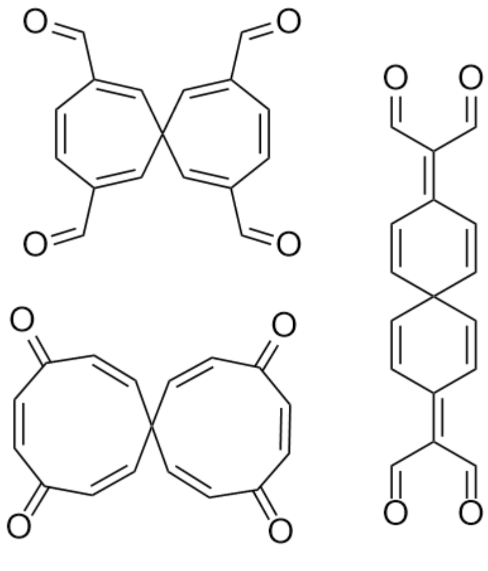
c) $C_{16}H_{12}$ (2)

d) (2)



C

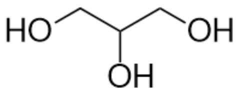
$C_{16}H_{12}O_4$



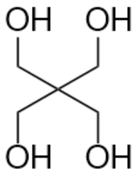
D

$C_{17}H_{12}O_4$

e) (2)



E



F