

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

**1. Kütame maja (13 p)**

Eestisse on saabunud külmad ilmad ja kõrged kommunaalkulud, mistõttu otsustas keemik Sillu vaadata üle enda maja küttesüsteemi. Sillu elab eramajas ruumalaga 200 m<sup>3</sup>. Lihtsuse mõttes eelda, et maja on ideaalselt insuleeritud ja õhuvahetust väliskeskkonnaga ei toimu.

**a)** Arvuta standardtingimustel majas sisalduva õhu mass. (2)

$$P = 10^5 \text{ Pa}, M_{\text{õhk}} = 28,96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ ja } R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Praegu kasutab Sillu maja kütmiseks maagaasi, mille lihtsustatud koostis massiprotsentides on 75% metaani (CH<sub>4</sub>) ja 25% etaani (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>).

**b)** Arvuta mitu mooli metaani ja etaani sisaldub 1 kg maagaasis. (1)

**c)** Kirjuta metaani ja etaani tasakaalustatud põlemisreaktsioonid. (2)

Ühend	Tekkeentalpia (kJ·mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>4</sub>	-74,53
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-83,75
CO <sub>2</sub>	-393,47
H <sub>2</sub> O	-285,83

**d)** Kasutades ülalolevas tabelis sisalduvat infot, arvuta metaani ja etaani põlemissoojus 1 mooli gaasi põlemise kohta. Eelda, et põlemine toimub standardtingimustel. (2)

**e)** Arvuta soojus mis eraldub 1 kg maagaasi põlemisel. (1)

Sillule meeldib, kui maja sees on temperatuur 20 °C ning tema eeldustel on Eesti talve keskmine temperatuur -10 °C.

**f)** Leia soojushulk, mida on vaja, et soojendada Sillu maja talvel sobiva temperatuurini.  $Q = C_v \cdot \Delta T \cdot m$ , kus  $C_v = 0,718 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ja  $m$  on punktis **a)** leitud õhu mass. (1)

**g)** Arvuta mitu g maagaasi tuleks põletada, arvutatud soojushulka saavutamiseks. (1)

Alternatiivina maagaasile, kaalub Sillu vesiniku kütuseelemendi ostmist. Kütuseelemendi sees toimub järgmine reaktsioon:  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ , mille entalpiamuut on võrdne vee tekkeentalpiaga. Reaktsiooniks vajalikku hapnikku on võimalik saada õhust ning vesiniku hind on umbes 5,0 €·kg<sup>-1</sup>. 2022. aasta oktoobri maagaasi börsihinnaks ennustatakse 5,7 €·kg<sup>-1</sup>.

**h)** Hinda mitu eurot säästaks Sillu, kui ta kütaks maja vesinikuga oktoobrikuus. Eelda, et Sillu kütab maja kord päevas ning  $Q$  väärtus on iga päev sama. Oktoobris on 31 päeva. (3)

**2. Vesinik (9 p)**

Euroopa parlament peab vesinikutehnoloogiaid üheks 2050 kliimanetraalsuse saavutamise nurgakiviks. Olenevalt tootmismeetodist jaotatakse vesinikke roheliseks, siniseks ja halliks.

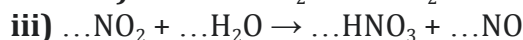
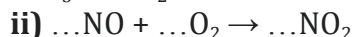
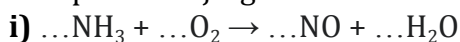
2020. a andmed	Meetod	Kasvuhoonegaaside heited ühe kg H <sub>2</sub> kohta
Roheline	Vee elektrolüüs	~0
Hall	Metaani aur-reformimine	9,3 kg CO <sub>2</sub>
Sinine	Metaani aur-reformimine koos 70% CO <sub>2</sub> püüdmisega	2,8 kg CO <sub>2</sub>

Terasetööstus toodab 10% maailma CO<sub>2</sub> heidetest kuna ahjude kütmiseks kasutatakse tihti kivisütt või metaani. Keskmiselt tekitab ühe kg terase tootmise käigus 1,89 kg CO<sub>2</sub>. Peamiseks tuleviku alternatiiviks oleks kivisöe asemel H<sub>2</sub> kasutamine. Teisalt sobiks vesinik ka suurveoste, laevade ja lennunduse kasutamiseks, kus akutehnoloogiad on liiga väikse energiatihedusega.

**a)** Arvuta ülemaailmne aastane CO<sub>2</sub> heitkogus tonnides, mis pärineb 1877 Mt terase tootmisest. (2)



Reaktsiooniks vajalikku lämmastikhapet on samuti võimalik saada ammoniaagist, milleks kasutatakse Tartu Ülikoolis tegutsenud keemiku Wilhelm Ostwaldi poolt arendatud protsessi. Lämmastikhapet saadakse Ostwaldi protsessi järgi kolme reaktsiooni tulemusena:



b) Tasakaalusta lämmastikhappe saamise reaktsioonivõrrandid **i-iii**. (3)

Reaktsioonis **iii** eralduv NO taaskasutatakse reaktsioonis **ii**.

c) Kirjuta ammoniaagist lämmastikhappe saamise summaarne võrrand. (1)

d) Arvuta HNO<sub>3</sub> kontsentratsioon (c) ja vesilahuse pH peale reaktsiooni **iii**, kui eraldus 56 cm<sup>3</sup> gaasi NO ja vee ruumala on 0,20 dm<sup>3</sup>. Reaktsioon toimus standardtingimustel (V<sub>M</sub> = 22,4 dm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>) ning tekkinud HNO<sub>3</sub> on täielikult dissotsieerunud. (2)

#### 4. Superhapped (10 p)

Superhapped nimetatakse ainete segusid, mis on happelisemad kui 100%-line väävelhape. Üks tugevamatest superhapped saadakse vesinikhalogeniidi (HX) reageerimisel elemendi Y halogeniidiga (YX<sub>n</sub>). Lahusti HX autoprotolüüsil moodustuvad kation A ning anioon X<sup>-</sup>, mis liitub YX<sub>n</sub> molekuli(de)ga andes ioonid B (M = 235,8 g·mol<sup>-1</sup>), C (M = 452,60 g·mol<sup>-1</sup>) ja D (M = 669,40 g·mol<sup>-1</sup>). Ioonides B–D on iga Y aatom ümbritsetud kuue X aatomiga ning Y oksüdatsiooniaste on V. Saadud ionide segust on võimalik välja kristalliseerida soolad E ja F, mille brutovalemis on vastavalt 12 ja 13 X aatomit. Antud ionide segu on tuntud kui superhappe G, mille lihtsustatud brutovalemis on 7 X aatomit.

a) Tuvasta elemendid Y ja X. (2)

b) Kirjuta ionide A–D brutovalemid. (4)

c) Joonistaiooni C struktuurvalem. (1)

d) Kirjuta soolade E ja F ning superhappe G brutovalemid. (3)

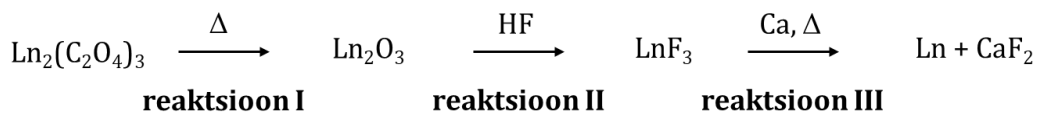
#### 5. Lantanoidide keemia (10 p)

Lantanoidideks nimetatakse keemilisi elemente aatomnumbriga 57–71 ja tähistatakse ühise sümboliga Ln. Sarnaste keemiliste omaduste tõttu esinevad lantanoidid mineraalides tihtipeale segudena ning nende eraldamine on jätkuvalt suur väljakutse.

Enamik lantanoidide esinevad ühendites oksüdatsiooniastmes +3, kuid Eu ja Yb tihtipeale ka oksüdatsiooniastmes +2. Ce, Pr ja Tb võivad tugeva oksüdeerija juuresolekul moodustada ühendeid, milles nende oksüdatsiooniaste on +4.

a) Mitu 4f, 5d ja 6s elektrone on Eu<sup>2+</sup>, Lu<sup>2+</sup> ja Ce<sup>2+</sup> ioonidel? (3)

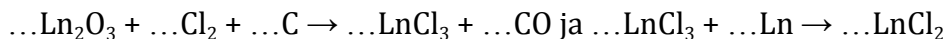
Üks viis metalliliste lantanoidide tootmiseks on sadestada lahusest lantanoidioone oksaalhappega ning töödelda saadud soola järgnevalt:



b) Kirjuta reaktsioonide **I–III** tasakaalustatud reaktsioonivõrrandid. (4)

Ln kloriidide saamiseks sobib lähteainena Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

c) Tasakaalusta üldistatud Ln<sup>2+</sup> kloriidide saamise reaktsioonivõrrandid: (2)



Reaktsioonis **II** saadud CeF<sub>3</sub> on võimalik edasi oksüdeerida gaasilise F<sub>2</sub> juuresolekul.

d) Lõpeta ja tasakaalusta CeF<sub>3</sub> oksüdeerumise võrrand:



## 6. Tundmatu lantanoid (11 p)

Keemik Sillu analüüsis mineraalset proovi, mille koostisesse kuulus lantanoidi **Z** sool  $ZPO_4$  ja radioaktiivse elemendi **X** sool  $X_3(PO_4)_4$ . Selleks, et määrata, mis elementidega on tegemist, lisas Sillu soolade segule leelismetalli **M** sisalduvat alust **A**, mille tulemusena sadenesid **Z** sisalduv ühend **B** (hapniku massiprotsent  $w_0 = 23,65\%$ ), elementi **X** sisalduv ühend **C** ( $w_0 = 21,33\%$ ) ja lahusesse jäi sool **D** ( $w_0 = 39,04\%$ ). Sillu eraldas tekkinud sademe ja töötles seda soolhappega, mille tulemusena ühendist **B** tekkis vees lahustuv kompleks **E**, mille valem on  $[ZCl_2(H_2O)_n]Cl$  ( $w_0 = 26,20\%$ ), ühend **C** aga jäi tahkesse faasi. Seejärel, Sillu kuivatas saadud vesilahust vaakumahjus ja kaalus saadud kompleksi **E**, mille massiks ta sai 0,0410 g.

a) Tuvasta elemendid **X**, **Z** ja **M**. (3)

b) Kirjuta ühendite **A–D** valemid. (4)

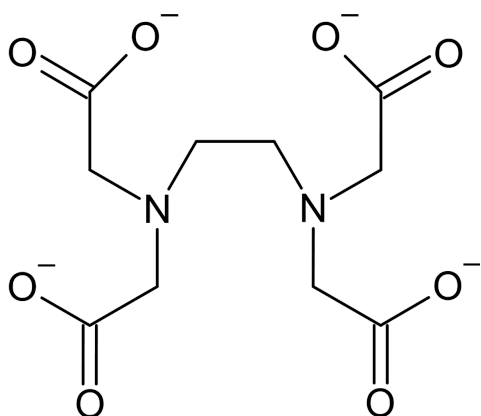
c) Arvuta vee molekulide arv  $n$  ja lantanoidi **Z** koordinatsiooni arv kompleksis **E**. (2)

Lõpetuseks, Sillu otsustas kasutada saadud kompleksi **E**, et toota soola  $ZCl_2$ .

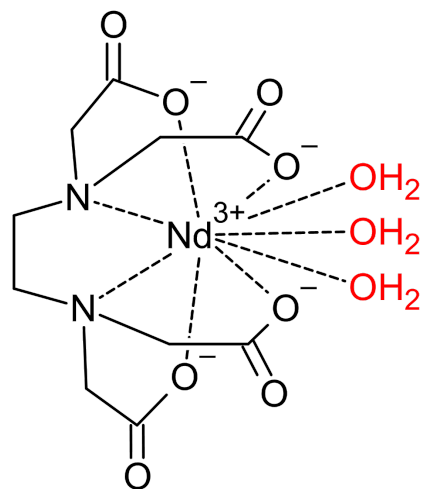
d) Arvuta mitu mg puhast lantanoidi **Z** peaks Sillu lisama saadud hüdraadile **E**, et redutseerimisreaktsioon toimuks stöhhiomeetrilises vahekorras. (2)

## 7. Lantanoidide kompleksid (9 p)

Lantanoidioonid moodustavad vesilahustes akvakomplekse  $[Ln(H_2O)_n]^{3+}$ , millele on iseloomulikud koordinatsiooni arvud 8 ja 9. Vesilahustes on stabiilsemad lantanoidide kompleksid ligandidega, mis suudavad asendada mitu vee molekuli korraga (ehk mitme koordineeriva aatomiga ligandid). Näiteks, eriti stabiilsed on lantanoidide kompleksid etüleendiamiintetraatsetaatiooniga ( $EDTA^{4-}$ ), millel on kuus koordineerivat aatomit: kaks aminorühma lämmastikku ja neli karboksüülrühma hapnikku.



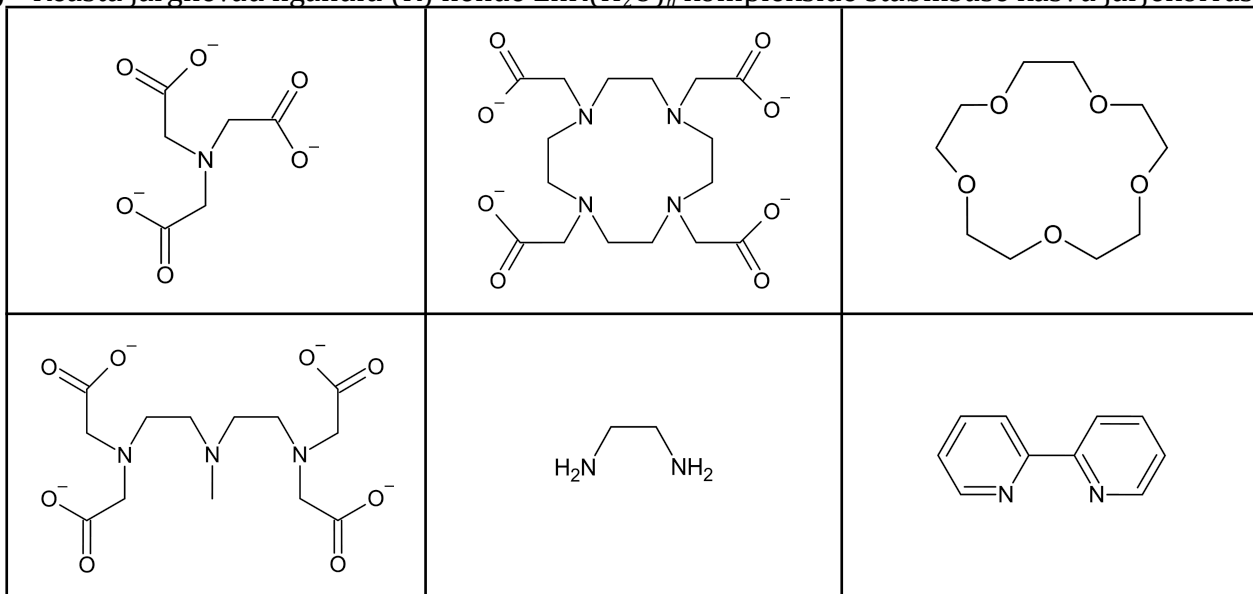
Joonis 1. Ligandi  $EDTA^{4-}$  struktuur



Joonis 2.  $Nd^{3+}$  ja EDTA kompleksi,  $[Nd(EDTA)(H_2O)_3]^-$  struktuur.  $EDTA^{4-}$  on asendanud kuus vee molekuli  $Nd^{3+}$  solvaatkattest.

Lisaks koordineerivate aatomite arvule mõjutab lantanoidide kompleksite stabiilsust ligandide struktuur: tsüklilised ligandid on üldiselt stabiilsemad, kui lahtise ahelaga ligandid.

a) Reasta järgnevad ligandid (R) nende  $\text{LnR}(\text{H}_2\text{O})_n$  komplekside stabiilsuse kasvu järjekorras. (6)



b) Tuvasta kordaja  $n$  väärtus kompleksides  $\text{LnR}(\text{H}_2\text{O})_n$ , kui  $\text{Nd}^{3+}$  reageerib antud ligandidega moolsuhtes 1:1. Eelda, et  $\text{Nd}^{3+}$  koordinatsiooniarv on igas kompleksis sama, mis kompleksis  $[\text{Nd}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ . (3)

### 8. Euroopiumi sära (8 p)

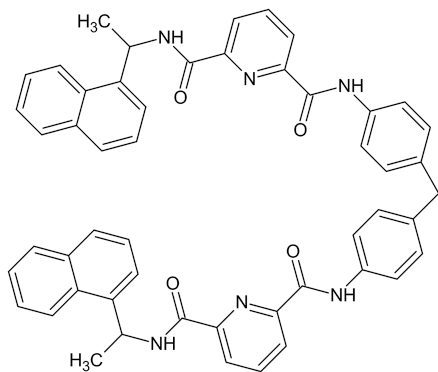
Euroopium on üks haruldamatest metallidest Maal, mis kuulub Euroopa Liidu kriitiliste lähteainete hulka. Euroopiumi omadust elektrivoolu toimel kiirata valgust ehk elektrolumineseeruda on aastakümneid kasutatud valgusdiodides. Lisaks sellele lisatakse lumineseerivaid euroopiumi soolasid värvidesse, et märgistada paberraha ja muuta seda võltsimiskindlamaks.

Üks viis metallilise euroopiumi saamiseks on  $\text{EuCl}_3$  või selle hüdraadi elektrolüüs, mille jooksul katoodile sadeneb Eu ning anoodil moodustub gaasiline kloor.

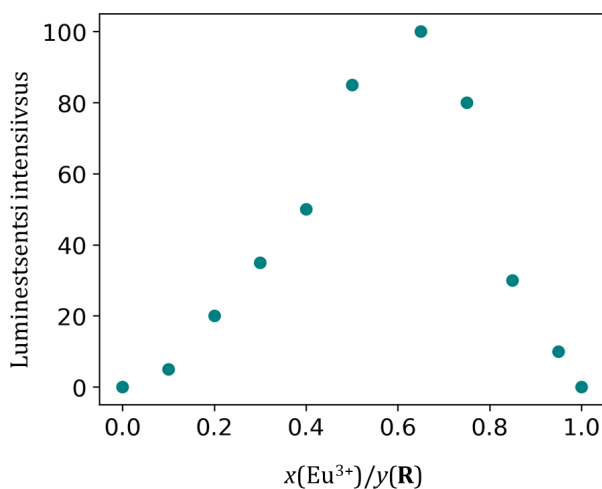
a) Arvuta mitu tundi kulub, et toota 10 g Eu, kui elektrolüüsi voolutugevus on 0,20 A.  $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ . (2)

b) Arvuta mitu  $\text{dm}^3$  kloori eraldub anoodil 10 g Eu tootmise jooksul. Elektrolüüs toimus standardtingimustel. (1)

Saadud euroopiumi saab seejärel kasutada uute soolade ja luminesentssete komplekside sünteesiks. Näiteks moodustavad euroopiumiioonid kompleksi pildil olevaga ühendiga **R**:



Joonis 1. Ligandi **R** struktuur



Joonis 2.  $\text{Eu}^{3+}$  ja **R** sisalduva lahuse luminesentsi mõõtmine.  $\text{Eu}^{3+}$  moolsuhe on antud **R** suhtes.

Kui euroopiumiioone lisati õiges vahekorras, moodustus luminesceeruv kompleks  $\text{Eu}_x\text{L}_y$ . Kui aga  $\text{Eu}^{3+}$  oli lahuses liias, said nendele ligi veemolekulid, mis moodustasid  $\text{Eu}^{3+}$  ionide ümber solvaatkatte ning vähendasid luminescentsi (Joonis 2).

c) Kasutades toodud graafikut, tuvasta täisarvud  $x$  ja  $y$  kompleksi  $\text{Eu}_x\text{R}_y$  brutovalemis. (2)

d) Arvestades leitud  $x$  ja  $y$  suhet, tuvasta Eu koordinatsiooni arv antud kompleksis. (2)

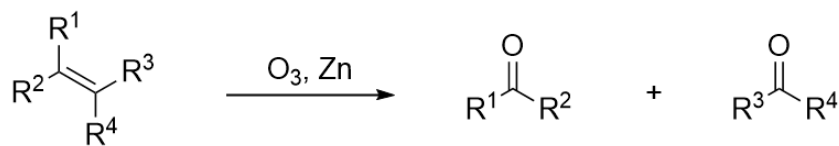
Vihje: kompleksi moodustamisel osalevad ainult ligandi **R** lämmastiku aatomid (kõik) ning metallidevaheline side puudub.

e) Arvestades leitud Eu koordinatsiooni arvu, arvuta mitu vee molekuli mahub  $\text{EuR}^{3+}$  solvaatkatesse. (1)

Kui sul ei õnnestunud leida punktis d) küsitud koordinatsiooni arvu, võid eeldada, et see on 8.

## 9. Osonolüüs (10 p)

Osooni kasutatakse süsinik–süsinik kaksiksideme lõhkumiseks nõrga redutseerija juuresolekul (nt tsink). Antud protsess – osonolüüs – toimub vastavalt kujutatud skeemile.



kus  $\text{R}^{1-4}$  võivad olla võrdsed või erinevad asendajad (nt H või  $\text{CH}_3$ )

Enne kaasaegsete analüüsimeetodite väljatöötamist kasutati osonolüüsi molekulide struktuuri määramiseks, mille käigus tekkinud tuntud fragmentide alusel on võimalik määrata esialgse lähteaine struktuur.

a) Vali meetod(id), mille abil saab täpselt määrata molekulide struktuuri. (2)

(1) Kalorimeetria

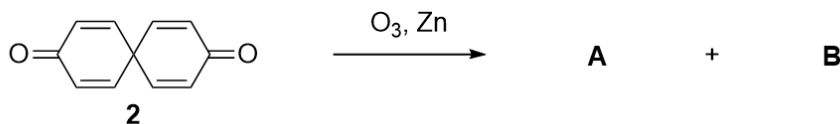
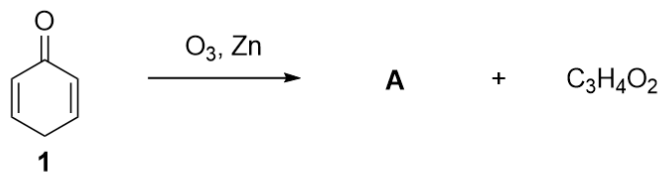
(3) Mikroskoopia

(2) Spektroskoopia (nt  $^1\text{H}$  TMR)

(4) Massispektromeetria

Skeemil toodud ühendi **1** osonolüüsi tulemusena tekivad ühendid **A** ja maloondialdehüüd brutovalemiga  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ , aga ühendi **2** osonolüüsiga tekivad ühendid **A** ja **B**.

b) Joonista ühendite **A** ja **B** stukturivalemid. (2)



c) Tuvasta süsivesiniku **3** brutovalem, kui selle osonolüüsil tekib kaks **A** ja kaks **B** molekuli. (2)

d) Ühendid **A** ja **B** tekivad ka ühendite **C** ja **D** osonolüüsi tulemusena. Ühendid **C** ja **D** on sümmeetrilised: igasühes esinevad mitu peegeltasandit, kaks identset tsüklit ja neli karbonüülrühma. Joonista ühendite **C** ja **D** stukturivalemid. (2)



e) Kui Zn asemel kasutada tugevat redutseerijat (nt  $\text{NaBH}_4$ ), siis **A** ja **B** asemel tekivad vastavalt ühendid **E** ja **F**. Joonista **E** ja **F** stukturivalemid. (2)