

Valsts 57. ķīmijas olimpiādes uzdevumi 12. klasei

Kopā: 116 punkti

Maksimālais punktu skaits tiks reducēts uz 70 punktiem, reizinot ar koeficientu 0,6035, lai panāktu 70% ieguldījumu kopējā Valsts 57. ķīmijas olimpiādes punktu skaitā (atlikušos būs 30% iespējams iegūt laboratorijas darbos 23. martā).

1. uzdevums

Pretvēža medikamenta meklējumos

12 punkti

Vielas **X** ir farmaceutiski aktīvs savienojums, ko lieto vēža ārstēšanā. Sadedzinot 1,000 g vielas **X** rodas 1,1075 L (n.a.) ogļskābās gāzes, 0,58615 g ūdens, 0,23316 L (n.a.) brūnas gāzes **A** ar raksturīgu smaržu, kā arī 0,09058 g elementa **B** oksīds **C**. Zināms, ka **C** ir elementa **B** vienīgais stabils oksīds, kurā skābekļa masas daļa ir 68,95%. *Aprēķinos izmantojiet molmasas ar 2 cipariem aiz komata!*

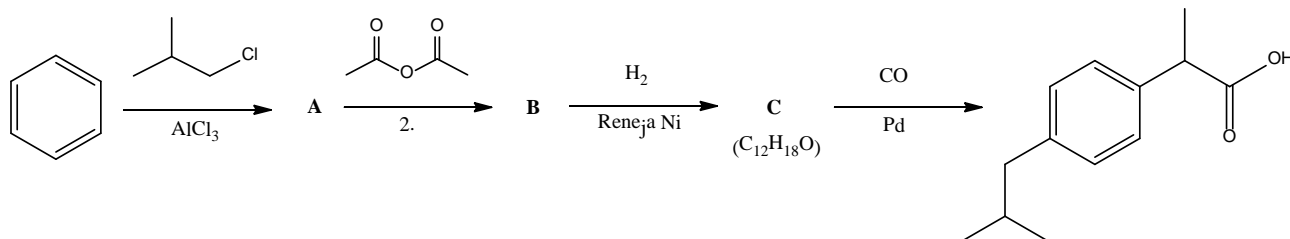
1. Nosakiet, kas ir gāze **A**, elements **B** un oksīds **C**!
2. Nosakiet **X** molekulformulu, ja zināms, ka tā molekulā ietilpst 1 elementa **B** atoms!
3. Uzrakstiet vielas **X** sadegšanas ķīmiskās reakcijas vienādojumu!

2. uzdevums

Nevienam nesagādās galvassāpes

19 punkti

Apskatīsim ļoti populārā pretsāpju un pretiekaisuma līdzekļa ibuprofēna (kura iespējams Latvijā visplašāk zināmais zīmols ir *Nycomed* ražotais *Ibuprofen®*) sintēzi, kuras shēma dota zemāk. Šī sintēzes shēma tika piedāvāta kā “zaļā” ibuprofēna iegūšanas metode pēc tam, kad bija iestājies oriģinālā ibuprofēna patenta noiļgums.



1. Kas ir savienojumu **A**, **B** un **C**? Uzrakstiet to struktūrformulas!
2. Nosauci savienojumus **A**, **B**, **C** un ibuprofēnu pēc IUPAC nomenklatūras!
3. Kuros no soļiem iespējama izomēru rašanās. Uzrakstiet visus iespējamus izomērus (t.sk. optisko izomērus), kas var rasties šajos soļos!
4. Pēc IUPAC nomenklatūras nosauci 1. reakcijā lietoto hloru saturošo reaģentu.
5. Piedāvāji metodi šī hloru saturošā reaģenta iegūšanai!

Parasti ibuprofēna sintēzi uzsāk no komerciāli plaši pieejamā savienojuma **A**.

6. Nosauci vismaz divus kritērijus, kam vajadzētu izpildīties, lai sintēzes metodi varētu uzskatīt par “zaļu”!
7. Ja apskatām ibuprofēna iegūšanu 3 soļos sākot no **A**, kurš “zaļās” sintēzes kritērijs ir identificējams šai ibuprofēna sintēzes metodei?

3. uzdevums

Zelta vidusceļš

21 punkts

Apskatīsim divas bināras ķīmiskas vielas **A** un **B**, kā arī bināru jonu **C**. Visiem šiem trim binārajiem savienojumiem ir kopīgs tas, ka to veidojošo elementu masas daļa katrā no savienojumiem ir 50,0%.

A ir gāzveida oksīds ar raksturīgu asu smaku. To iegūst, skābeklī sadedzinot ķīmisko elementu **D**. **A** oksidējot to var pārvērst citā **D** oksīdā **E**, kas istabās temperatūrā ir viskozs šķidrums. **E** reakcijā ar ūdeni iegūst stipru skābi **F**. **E** un **F** reakcijā savukārt iegūst gaisā kūpošu šķidru vielu **G**.

1. Kas ir viela **A**? Kas ir vielas **D** – **G**?
2. Kāds ir **G** nosaukums?
3. Attēlojiet **A** Luisa struktūrformulu! Kāda būs šīs molekulas telpiskā forma?

B ir tumši brūna cieta viela, viens no diviem metāla **H** savienojumiem ar elementu **D**. Dabā sastopams gan ir tikai otrs **H** un **D** savienojums **I**, kurā elementa **D** masas daļa ir 40,0%. **I** reakcijā ar ūdeņradi veidojas **H** un gāze ar nepatīkamu raksturīgu smaku **J**. Interesanti, ka **I** reakcijā ar skābekli tiek iegūts **H** oksīds **K**, kurā tā oksidēšanās pakāpe ir tāda, kā savienojumā **B**. Turpretī **I** reakcijā ar koncentrētu **F** rodas **H** oksīds **L** (kurā tā oksidēšanās pakāpe reakcijas laikā nav mainījiesies), kā arī elements **D** un gāze **A**.

4. Kas ir viela **B**? Kas ir vielas **H** – **L**?
5. Uzrakstiet visu šajā rindkopā aprakstīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus!

Anjons **C** ir veidots no metāla **M** un nemetāla **N**, un faktiski tas ir kāda cita anjona **O** dimērs. Anjonā **O** metāla **M** masas daļa ir 42,9%. Vārot **O** ūdens šķīdumu notiek anjona sadalīšanās, un rodas metāla **M** hidroksīds, izdalās gāze **P** ar asu raksturīgu smaku, kas atkrāso fenolftaleīna ūdens šķīdumu, turklāt palikušais šķīdums reakcijā ar sudraba nitrātu veido baltas nogulsnes. Anjona **O** reakcijā ar diviem ekvivalentiem amonija hlorīda iespējams iegūt vienu no neitrāla kompleksā savienojuma **Q** izomēriem.

6. Kas ir anjons **C**? Kas ir savienojumi **M** – **Q**?
7. Uzrakstiet visu šajā rindkopā aprakstīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus!
8. Attēlojiet **C** un **O** Luisa struktūrformulas! Kāda būs šo jonu telpiskā forma?
9. Kādi ir divi iespējamie **Q** izomēri? Nosauciet un telpiski uzskatāmi uzzīmējiet tos!

4. uzdevums

Safety first!

22 punkti

Senāk automašīnu gaisa spilvenu straujo piepūšanos nodrošināja kādas ķīmiskas vielas **A** elektroniski inducēta sadalīšanās. **A** ir binārs savienojums, kas sastāv no sārnu metāla **B** un nemetāla **C**, kur **C** masas daļa procentos ir 64,6%.

1. Kas ir savienojums **A** un elementi **B** un **C**? Uzrakstiet **A** sadalīšanās ķīmiskās reakcijas vienādojumu!

Ja gaisa spilvenos tika lietota **A**, tajos bija jāiepilda arī kāda cita ķīmiskā viela. Viens no variantiem bija silīcija dioksīda pievienošana.

2. Uzrakstiet ķīmiskās(-o) reakcijas(-u) vienādojumu(-s), kas apraksta iespējamās ķīmiskās pārvērtības, kas noris, ja reakcijā(-s) iespējams iesaistīties arī ūdenim!
3. Kādēļ nepieciešama silīcija dioksīda pievienošana?

A rūpniecībā iegūst divu stadiju sintēzes procesā. Pirmajā solī tiek veikta **B** reakcija ar gāzi **D**, kas ir elementa **C** vispopulārākais savienojums ar ūdeņradi, iegūstot vielu **E**. Pēc tam **E** reakcijā ar gāzi **F**, kas ir elementa **C** oksīds ar zemāko oksidēšanās pakāpi, iegūst vielu **A**.

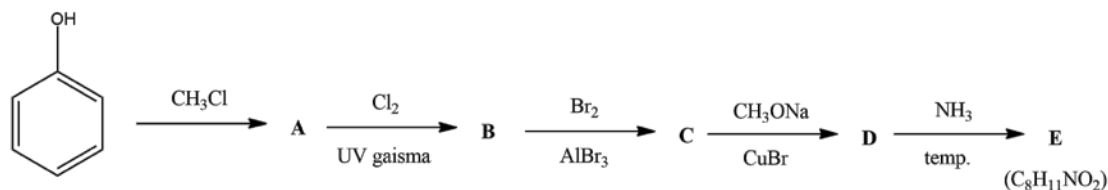
4. Kas ir vielas **D** – **F**? Uzrakstiet aprakstītās sintēzes metodes ķīmisko reakciju vienādojumus!

A ūdenī disociē, izveidojot vājas skābes **G** anjonu **H**, turklāt šādā šķīdumā novērojama nepilnīga šīs skābes veidošanās hidrolīzē. Skābi **G** var iegūt, **A** reakcijā ar stiprām skābēm.

5. Kāda ir skābes **G** un tās anjona **H** formula? Kā sauc šīs skābes sāļus?
6. Attēlojiet anjona **H** Luisa struktūrformulu! Uzrakstiet iespējamās rezonanses struktūras!
7. Attēlojiet skābes **G** Luisa struktūrformulu! Uzrakstiet iespējamās rezonanses struktūras!

Kapsicīns ir čili piparu aktīvā sastāvviela. Zīdītājiem, to skaitā cilvēkiem, šī viela ir kairinoša un rada dedzinošu sajūtu jebkuriem audiem, kas nonāk ar to saskarē. Pamatojoties uz šo vielu (pareizāk – tās iedarbību) ir radīta piparu asuma skala (Skovila skala), kas mēra, cik ass ir konkrētais produkts vai ķīmiskā viela.

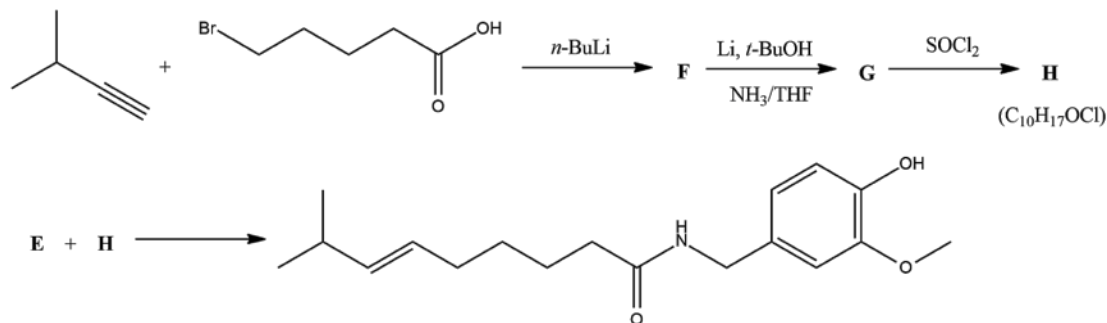
Kapsicīna sintēzei laboratorijā ir vairāki iespējamie ceļi. Apskatīsim vienu no tiem, un sāksim sa savienojuma **E** iegūšanu, ko var paveikt šādā ceļā no fenola.



Ņemiet vērā, ka a) no iegūtajiem **A** izomēriem tālāk tiek izmantots tikai *para* savienojums; b) nātrija metoksīds vara (I) bromīda klātienē darbojas kā specifisks broma aizvietotājs benzola gredzenā un c) amonjaks iesaistās nukleofilās aizvietošanās reakcijā.

1. Uzrakstiet savienojumu **A** – **E** struktūrformulas!
2. Nosauciet savienojums **A**, **B** un **E** pēc IUPAC nomenklatūras!
3. Pēc kādā mehānisma notiek katra no shēma dotajām 5 reakcijām?
4. Kāds katalizators jālieto reakcijā, kurā tiek iegūts savienojums **A**?
5. Kas mainītos, ja reakcijā, kurā tiek iegūts **B**, netiktu izmantots hlors UV gaismā, bet hlors katalizatora AlCl₃ klātienē?

Tālāk nepieciešams iegūt savienojumu **H**, un **H** un **E** reakcijā tiek iegūts kapsicīns.



Ņemiet vērā, ka a) *n*-BuLi pirmajā reakcijā darbojas kā stipra bāze, un savienojums **F** satur tikai trīs ķīmiskos elementus, un b) Li, *t*-BuOH ar sekojošu apstrādi ar NH₃/THF ir selektīva trīskāršās saites reducēšanas metode par dubultsaiti.

6. Uzrakstiet savienojumu **F** – **H** struktūrformulas!
7. Nosauciet savienojum **F** pēc IUPAC nomenklatūras!

Kalorimetrija ir metode, ar kuru iespējams noteikt dažādu procesu siltumefektus vai vielu siltumkapacitātes. Kā viens no visai plaši nosakāmiem kalorimetriskiem lielumiem ir vielu šķīšanas siltums. Tā noteikšanai iespējams izmantot pavisam vienkāršu kalorimetru, kas sastāv no izolējoša trauka, kas pildīts ar ūdeni, maisītāja, kā arī termometra. Šādā traukā ieberot vielu un tās šķīšanas laikā mērot temperatūras izmaiņas šķīdumā, iespējams noteikt molāro šķīšanas siltumu – siltuma daudzumu, kas izdalās vai tiek patērēts, izšķīdinot 1 molu vielas. Papildus gan parasti jāņem vērā, ka precīzu mērījumu veikšanai nepieciešams noteikt arī paša kalorimetra

siltumkapacitāti, jo siltuma daudzums tiek patērēts vai izdalīts arī uzsildot vai atdzesējot paša kalorimetra sastāvdaļas. Šajā izdevumā pieņemiet, ka visu šķīdumu īpatnējā siltumkapacitāte ir vienāda ar ūdens siltumkapacitāti, kas ir $4,186 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Lai noteiktu kalorimetra siltumkapacitāti, studente Ilva tajā ielēja 100,0 g ūdens, un pievienoja 2,000 g nātrija nitrāta, kura šķīšanas siltums ir $+20,50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Šajā eksperimentā šķīduma temperatūra pazeminājās par $1,010 \text{ }^\circ\text{C}$.

1. Aprēķiniet eksperimentā izmantotā kalorimetra siltumkapacitāti!

Tālāk Ilva vēlējās noteikt nātrija hidroksīda šķīšanas siltumu. Šim mērķim viņa kalorimetrā ielēja 100,0 g ūdens, un pievienoja 2,000 g nātrija hidroksīda. Šajā eksperimentā šķīduma temperatūra paaugstinājās par $4,660 \text{ }^\circ\text{C}$.

2. Aprēķiniet nātrija hidroksīda šķīšanas siltumu!
3. Kādēļ vienā no eksperimentiem temperatūra pazeminājās, bet otrā paaugstinājās? Kā to skaidrot saistībā ar vielu uzbūvi un šķīšanas laikā notiekošajām pārvērtībām?

Profesors Jānis nolēma Ilvas darbu sarežģīt, un nākamajā eksperimentā lika kalorimetrā iepildīt nevis ūdeni, bet 0,5 M sālsskābes šķīdumu. Šādā eksperimentā pēc 2,000 g nātrija hidroksīda pievienošanas šķīduma temperatūra paaugstinājās par $10,700 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. Izskaidrojiet, kādēļ temperatūras izmaiņas bija atšķirīgas no iepriekšējā eksperimenta?
5. Kāda cita procesa siltumefektu bez šķīšanas siltuma jūs varat aprēķināt no šiem datiem? Aprēķiniet to!
6. Vai šis aprēķinātais otrs siltumefekts ir specifisks (derīgs tikai apskatītajai ķīmiskajai sistēmai) vai vispārlietojams (derīgs plašākai ķīmisko pārvērtību grupai)? Paskaidrojiet!