



## I E G U L D Ī J U M S T A V Ā N Ā K O T N Ē

Projekta numurs: 8.3.2.1/16/I/002

## Nacionāla un starptautiska mēroga pasākumu īstenošana izglītojamo talantu attīstībai

### Valsts 58. ķīmijas olimpiādes uzdevumi 11. klasei

Kopā: 106 punkti

#### 1. uzdevums

#### Legendām apvītais sakausējums

12 punkti

Orikalkums ir metāls vai tā sakausējums, kas pieminēts vairākos senajos rakstos. Viens no šādiem rakstiem ir kāds Platona darbs, kurā tiek stāstīts par Atlantīdu, un minēts, ka orikalkums ir otrs dārgākais metāls aiz zelta, un ka tas atrodams un tiek iegūts vairākās raktuvēs Atlantīdā. Ir ticams, ka šis metāls varētu būt bronzas vai misiņa paveids. 2015. gadā pie Dželas pilsētas Sicīlijā uz 6. gs. p.m.ē. nogrimuša kuģa vraka tika atrasti metāla stieņi, kas pamatā bija veidoti no vara, cinka, niķeļa un nedaudz dzelzs. Ir pamats domāt, ka šie metāla stieņi varētu būt orikalkums, un šis atradums kārtējo reizi dienasgaismā pacēla nostāstus par Atlantīdu un tās meklējumiem.



Lai noteiktu orikalkuma ķīmisko sastāvu, 1,000 g šī sakausējuma sākotnēji šķīdināja koncentrētā sērskābē sildot (šķīdums **A**), savukārt nešķīstošo atlikumu izšķīdināja koncentrētā slāpekļskābē (šķīdums **B**). Abus iegūtos šķīdumus pārnesa katru savā 100 mL mērkolbā. Neizreaģējušo skābi šķīdumā **A** neitralizēja ar amonjaku, savukārt šķīdumā **B** ar nātrija karbonātu, un abus šķīdumus atšķaidīja līdz atzīmei.

No 100 mL mērkolbā pagatavotā **A** šķīduma ņēma 20,0 mL un sildot pievienoja 20 mL dimetilglioksīma šķīduma (pārākumā), novēroja sarkanu nogulšņu veidošanos. Šīs nogulsnes nofiltrēja stikla tīģeļfiltrā, to izžāvēja karsējot un noteica, ka nogulšņu masa ir **46,6 mg**. Zināms, ka sarkanbrūnās nogulsnes ir  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_2$ .

1. Nosakiet niķeļa masas daļu sakausējumā.

No 100 mL mērkolbā pagatavotā **A** šķīduma ņēma 0,125 mL, to iepildīja 100 mL mērkolbā, pievienoja ūdeni, tad borātu buferšķīdumu un organisku kompleksveidotāju cinkonu, un atšķaidīja līdz atzīmei. Cinkons ar cinka joniem veido krāsainu kompleksu savienojumu ar gaismas absorbcijas maksimumu pie 620 nm. Iegūtā šķīduma gaismas absorbcija pie 620 nm bija **0,947**. Papildus tam no cinka jonu standartšķīduma ar koncentrāciju 1,00 mM ņēma 1,00 līdz 5,00 mL un katru tilpumu pārnesa savā 100 mL mērkolbā. Tālāk identiski kā iepriekš pievienoja borātu buferšķīdumu, cinkonu, atšķaidīja līdz atzīmei, un mērija iegūtā šķīduma absorbciju pie 620 nm, iegūstot tabulā dotos rezultātus.

V (1,00 mM Zn <sup>2+</sup> standartšķīdums) / mL	A <sub>620nm</sub>
1	0.251
2	0.498
3	0.752
4	0.997
5	1.252

2. Pēc iespējas precīzāk nosakiet cinka masas daļu sakausējumā. *Ja nepieciešams, zīmējiet kalibrēšanas grafiku,*

No 100 mL mērkolbā pagatavotā **B** šķīduma ņēma 20 mL, to iepildīja koniskajā kolbā un pievienoja 10 mL kālija jodīda šķīdumu (pārākumā). Novēroja brūnganu nogulšņu veidošanos. Iegūto maisījumu titrēja ar standartizētu nātrija tiosulfāta šķīdumu ( $c = 0,100$  M). Titrējot brūnganais krāsojums sāka izzust, suspensijā paliekot nogulsnēm baltā krāsā. Kad brūnganais krāsojums tikpat kā bija izzudis, pievienoja cietes šķīdumu, un titrēja līdz izzuda intensīvais krāsojums. Titrēšanā patērēja **23,60 mL** titranta.

3. Nosakiet vara masas daļu sakausējumā. Uzrakstiet ar vara noteikšanu saistīto ķīmisko reakciju vienādojumus.
4. Balstoties uz iegūtajiem datiem, novērtējiet dzelzs masas daļu sakausējumā, pieņemot, ka sakausējums citus elementus nesatur!

## 2. uzdevums

### Neorganiskās pārvērtības

23 punkti

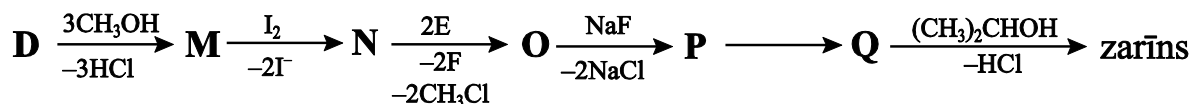
Kāds ķīmiskais elements **A** var eksistēt vairākās alotropajās formās, populārākās no kurām ir baltā krāsā (**A<sub>1</sub>**) un sarkanā krāsā (**A<sub>2</sub>**). Zemā temperatūrā neliela skābekļa daudzuma klātienē veidojas **A** oksīds **B**, savukārt nedaudz paaugstinātā temperatūrā tiek iegūts tā oksīds **C**. Jau istabas temperatūrā **A** reaģē ar hloru, veidojot **D**, kas savukārt paaugstinātā temperatūrā reakcijā ar hloru veido **E**. **D** reakcijā ar skābekli tiek iegūts no trim elementiem sastāvošs savienojums **F**, kuru iespējams iegūt arī **E** reakcijā ar ūdeni.

**A** reakcijā ar ūdeņradi tiek iegūta bezkrāsaina toksiska gāze **G**. Atšķirībā no periodiskajā sistēmā augstāk esoša elementa veidotā analogā savienojuma, **G** reaģē tikai ar ļoti stiprām skābēm, un pat ar sālsskābi iegūtais savienojums **H** sadalās jau  $-25$  °C. Ar jodūdeņradi tiek iegūts stabilāks savienojums **I**, kura hidrolīzē veidojas **G**. Cits **I** iegūšanas ceļš ir sākotnēji **A<sub>2</sub>** modifikācijas reakcijā ar jodu iegūt savienojumu **J**, tad to karsējot iegūt citu bināru savienojumu **K** (reakcijā izdalās jods), kuram reaģējot ar **A<sub>1</sub>** modifikāciju ūdens klātienē tiek iegūts **I**, kā vienīgo blakusproduktu iegūstot tikai plašāk zināmo **A** saturošo skābi **L**. Zināms, ka **L** veidojas arī oksīda **C** reakcijā ar ūdeni.

1. Uzrakstīt savienojumu **A** – **L** ķīmiskās formulas.
2. Uzrakstīt aprakstīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus.
3. Pēc iespējas skaidrāk (bet lakoniskāk) aprakstīt, kā uzbūves un reaģētspējas ziņā atšķiras **A<sub>1</sub>** un **A<sub>2</sub>**.
4. Uzzīmējiet **D**, **E**, **F** un **K** Luisa struktūras, pēc iespējas korektāk attēlojot to telpisko uzbūvi.
5. Pēc iespējas skaidrāk un korektāk attēlojiet oksīdu **B** un **C** telpisko uzbūvi.

Vairāki ķīmisko elementu **A** saturoši savienojumi ir tikuši izmantoti kā kaujas gāzes. Viens no populārākajiem šādiem savienojumiem ir īpaši bīstamā gāze zarīns, ko iespējams pagatavot no savienojuma **D**. **D** reaģējot ar metanolu (CH<sub>3</sub>OH) attiecībā 1:3 veidojas savienojums **M**, kā arī 3

ekvivalenti HCl. **M** reakcijā ar jodu elements **A** tiek oksidēts, pārgrupējoties atomiem un veidojoties **N**, kurā ir izveidojusies viena **A-CH<sub>3</sub>** saite. **N** reakcijā ar **E** divas no grupām tiek aizvietotas ar hlora atomiem, veidojoties savienojumam **O**, un kā blakusprodukti izdalās 2 ekvivalenti **F** un 2 ekvivalenti CH<sub>3</sub>Cl. **O** reakcijā ar 2 ekvivalentiem NaF, notiek halogēnu aizvietošanās un rodas **P**. Reaģējot **O** un **P** attiecībā 1:1, notiek daļēja halogēnu apmaiņa, un rodas 2 ekvivalenti **Q**. **Q** reaģē ar 1 ekvivalentu izopropanola (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH tiek iegūts zarīns un izdalās 1 ekvivalents HCl.



6. Uzrakstīt savienojumu **M – Q** un zarīna ķīmiskās formulas, pēc iespējas skaidrāk attēlojot atomu savstarpējo saistību tajos.

### 3. uzdevums

#### Krāsainais labirints

10 punkti

Šajā uzdevumā apskatīsim dažādu neorganisko savienojumu pigmentus.

(a) **Mangāna violetais** ir pirofosfāta dubultsāls. Kā katjoni šajā sāļi ir amonija jons un mangāna jons. Noteikt oksidēšanās pakāpi mangānam, ja zināms, ka savienojuma molmasa ir 247 g/mol. Uzrakstīt savienojuma ķīmisko formulu. *Padoms: pirofosfāta jons ir P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>.*

(b) **Hroma zaļais** ir binārs savienojums, kurā hroma masas daļa ir 68%. Aprēķināt formulu šim pigmentam. Sākotnēji šis savienojums tika iegūts, reducējot nātrija dihromātu ar sēru. Uzrakstīt šīs reakcijas vienādojumu.

(c) **Parīzes zaļā** molmasa ir 1016 g/mol un tā sastāvā ir acetātjoni (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>), varš (II) un vēl kāds neorganisks oksianjons. Zinot, ka vara masas daļa ir 25%, oglekļa masas daļa ir 4,7% un oksianjons ir formā (X<sub>y</sub>O<sub>2y</sub>)<sup>3-</sup>, noteikt šo oksianjonu un tādējādi kopējo savienojuma molekulformulu.

(d) **Realgārs** un **Orpiments** (sarkani un dzelteni pigmenti attiecīgi) ir bināri savienojumi, kuri sastāv no blakus grupās esošiem nemetāliem. To molmasas ir 107 g/mol un 246 g/mol. Noteikt formulas šiem pigmentiem. Viens no šajos savienojumos ietilpstošajiem elementiem ir arī Parīzes zaļā sastāvā.

### 4. uzdevums

#### Elektrolīzeris

15 punkti

Ņēma 100 g 20% nātrija hlorīda ūdens šķīduma un to elektrolizēja 7,00 h ar 0,650 A stipru strāvu. Pie anoda izdalīto gāzi laida caur piesātinātu sudraba hlorāta šķīdumu, iegūstot baltas nogulsnes, skābekli un hlora (IV) oksīdu. Nogulsnes izžāvēja un noteica, ka to masa ir 10,00 g. Tomēr ir zināms, ka daļa no pie anoda izdalītās gāzes reaģē ar pašu elektrolīzē iegūto šķīdumu. Šim nolūkam visu pēc elektrolīzes iegūto šķīdumu uzmanīgi ietvaicēja pazeminātā spiedienā 40 °C temperatūrā un noteica, ka sausā atlikuma masa ir 19,51 g. Tad sauso atlikumu izkarsēja 100 °C temperatūrā un novēroja, ka tā masa samazinās līdz 18,71 g.

1. Uzrakstiet nātrija hlorīda ūdens šķīduma elektrolīzes reakcijas vienādojumu, norādot, kāds process notiek pie anoda, un kāds pie katoda.
2. Uzrakstīt visu aprakstīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus.

- Aprēķināt no elektrolīzes iekārtas izdalītā hlora daudzumu.
- Aprēķināt ar elektrolīzes šķīdumu izreaģējušā hlora daudzumu.
- Aprēķināt elektrolīzes praktisko iznākumu procentos pēc kopā iegūtā hlora daudzuma.
- Aprēķināt ietvaicējot pazeminātā spiedienā 40 °C temperatūrā iegūtā sausā atlikuma sastāvu masas daļās procentos.

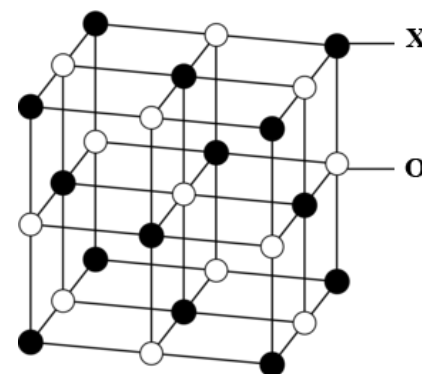
**5. uzdevums****Nevienāda oksīds****16 punkti**

Kādam metālam **X** ir zināmi oksīdi **A**, **B** un **C**, katrā no kuriem metālam ir sava oksidēšanās pakāpe, lai gan par izplatītu un labi zināmu var uzskatīt tikai **A**. **X** reakcijā gan ar skābekli 700 °C, gan ūdeni 800 °C tiek iegūts oksīds **A**. Lai iegūtu 1,001 g **A**, nepieciešams 0,600 g metāla **X**.

**A** reakcijā ar pašu metālu **X** 1000 °C veidojas violets oksīds **B**, kurš veido dabā ļoti reti izplatītu minerālu tīstārītu. **A** reakcijā ar **X** 1500 °C veidojas dzeltens oksīds **C**. Skābi **C** šķīdumi īslaicīgi ir stabili, taču ar laiku **X** oksidēšanās pakāpe palielinās par vienu, veidojot intensīvi violetu **X** jonu saturošu šķīdumu, kas ir raksturīga krāsa **X** šādā oksidēšanās pakāpē.

- Kas ir metāls **X** un oksīdi **A** – **C**?
- Uzrakstīt aprakstīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus.

Oksīds **C** ir nestehiometrisks, un to iegūstot tā ķīmiskajā formulā  $\text{XO}_y$ ,  $y$  vērtība var būt gan lielāka, gan mazāka nekā tā, kas atbilst teorētiskajai stehiometrijai. Tas saistīts ar to, ka **C** kristāiskajā struktūrā dažas no **X** un dažas no skābekļa atomu pozīcijām nav aizņemtas. Zināms, ka **C** kristalizējas ar identisku struktūru kā halīts (NaCl). Tā elementāršūna ir dota attēlā. Zināms, ka kādā **C** paraugā 7% no kristāliskās struktūras atomu pozīcijām ir neaizņemtas.



- Aprēķināt, uz cik elementāršūnām **C** struktūrā atrodas viena pilna vakanta atoma pozīcija (vienalga vai **X**, vai **O**), ja tās visā kristālā izkliedētas vienmērīgi. *Skaidri parādiet aprēķinu gaitu! Padoms: elementāršūnai pieder 1/8 no atoma kuba virsotnē, 1/4 no atoma uz kuba šķautnes un 1/2 no atoma uz kuba skaldnes.*

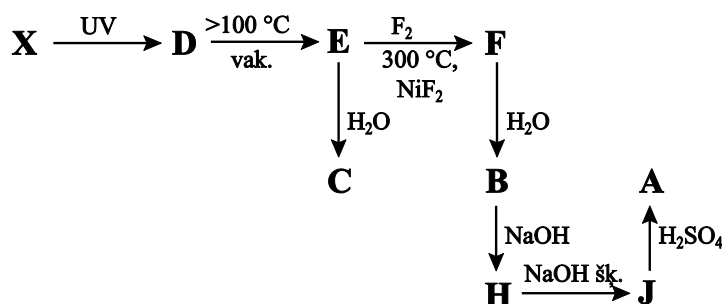
Lai noteiktu precīzu **C** ķīmisko formu ( $y$  vērtību), ņēma 0,1000 g tā parauga un to karsējot šķīdināja koncentrētā sērskābē, tādejādi pie reizes oksidējot **X** līdz tā stabilākajai oksidēšanās pakāpei. Iegūto šķīdumu atdzesēja, atšķaidīja ar ūdeni un pievienoja koncentrētu sālsskābi. Pēc tam šķīdumam pievienoja alumīniju. Pēc alumīnija izšķīšanas, šķīduma krāsa nomainījās uz violetu. Šķīdumu atdzesēja un titrēja ar 0,100 M dzelzs (III) amonija sulfātu, kā indikatoru lietojot kālija tiocianāta šķīdumu. Titrēšanā patērēja 16,14 mL titranta. Zināms, ka titrēšanas reakcijā 1 mol **X** jonu reaģē ar 1 mol titranta.

- Aprēķināt  $y$  vērtību analizētajā  $\text{XO}_y$  (oksīda **C**) paraugā.
- Uzrakstīt ar parauga sagatavošanu, titrēšanu un indikatora krāsas maiņu saistīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus.

**6. uzdevums****Atšķirīgā ķīmija****14 punkti**

Ķīmiskais elements **X** tiek izmantots gan dažādu ikdienā lietojamu gaismas avotu, gan pētnieciskajās iekārtās lietojamu lāzeru pagatavošanā. Tā ķīmiskās īpašības ir izteikti atšķirīgas no citiem elementiem, kas atrodas tajā pašā periodiskās tabulas grupā. Ķīmiskajos savienojumos tam ir zināmas oksidēšanās pakāpes +2,+4,+6 un +8. Divi tā stabilākie oksīdi **A** un **B**, kas gan tik un tā ir sprādzienbīstami (**A** eksplodē  $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bet **B**  $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), ir zināmi jau sen, savukārt trešais tā oksīds **C** ir vēl nestabilāks un tika iegūts tikai 2011. gadā. Nevienu no šiem oksīdiem nevar iegūt **X** reakcijā ar skābekli, bet **B** un **C** veidojas **X** halogenīdu hidrolīzē.

**X** jau saules starojuma UV komponentes iedarbībā reaģē ar fluoru, veidojot **D**. **D**  $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$  vakuumā disproporcionējas par **X** un **E**. **E**  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  katalizatora  $\text{NiF}_2$  klātienē paaugstinātā spiedienā reaģē ar  $\text{F}_2$ , veidojot **F**. **F** hidrolīzē rodas oksīds **B**, savukārt oksīdu **C** iegūst ledum reaģējot ar savienojumu **E**. Zināms, ka fluora masas daļa savienojumā **F** ir 46,48%.

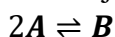


**B** ir vāja skābe, kas sārmainā vidē veido vienvērtību anjonu **G** (skābekļa masas daļa tajā ir 32,60%). Tā, piemēra, **B** reakcijā ar nātrija hidroksīdu veidojas **G** saturošs sāls **H**. Tomēr bāziskā šķīdumā **G** joni nav stabili un ar laiku disproporcionējas, veidojot **X** un četrvērtīgu anjonu **I** (skābekļa masas daļa tajā ir 42,26%). Tā no **H** veidojas **I** saturošs sāls **J**. **J** reakcijā ar sērskābi veidojas oksīds **A**.

1. Kas ir elements **X**?
2. Uzrakstīt savienojumu **A** – **F**, **H** un **J**, kā arī jonu **G** un **I** ķīmiskās formulas!
3. Uzzīmējiet **D**, **E**, **F**, **G** un **I** Luisa struktūras, pēc iespējas korektāk attēlojot to telpisko uzbūvi.
4. Paskaidrojiet, kādas ir ķīmiskās atšķirības, kas atšķir **X** no citiem elementiem tajā pat periodiskās sistēmas grupā.

**7. uzdevums****Termodinamika atmosfērā****16 punkti**

Atmosfērā ir sastopama brūna gāze **A**, kas nosaka fotoķīmiskā smoga krāsu. **A** rodas fosilā kurināmā un biomasas sadegšanas procesā, kā arī oksidatīvā bezkrāsainas gāzes **C** ar raksturīgu smaku sadalīšanās reakcijā atmosfērā. **A** ir ļoti reaģētspējīgs savienojums, kas eksistē līdzsvarā ar tā bezkrāsaino dimēru **B** saskaņā ar šādu ķīmisko reakciju:



1. Uzrakstīt **A**, **B** un **C** ķīmiskās formulas.
2. Pēc iespējas precīzāk uzzīmējiet **A** un **B** Luisa struktūrformulas. Pamatojiet, kādēļ **A** ir ļoti reaģētspējīga molekula!

Tabulā ir dotas **A** un **B** veidošanās entalpijas un molārās entropijas  $298,15\text{ K}$  temperatūrā standartapstākļos.

Viela (agregātstāvoklis)	$\Delta_{\text{raš}}H^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^{\circ} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
<b>A</b> (g)	33,18	240,06
<b>B</b> (g)	9,16	304,29

3. Izmantojot dotos datus aprēķiniet **A** dimerizācijas reakcijas i) entalpiju  $\Delta_{\text{reakc}}H^{\circ}$  un ii) entropiju  $\Delta_{\text{reakc}}S^{\circ}$  298,15 K temperatūrā.
4. Balstoties uz jūsu iegūtajiem rezultātiem
  - i. nosakiet, vai dimerizācijas reakcija ir eksotermiska vai endotermiska;
  - ii. Izskaidrojiet, kādēļ reakcijas entropija ir ar + vai – zīmi!
5. Balstoties uz dimerizācijas reakciju un tās siltumefktu  $\Delta_{\text{reakc}}H^{\circ}$ , nosakiet, kā līdzsvaru nobīdīs
  - i. Temperatūras palielināšana;
  - ii. Kopējā spiediena palielināšana.
6. Pieņemot, ka reakcijas entalpija  $\Delta_{\text{reakc}}H^{\circ}$  un entropija  $\Delta_{\text{reakc}}S^{\circ}$  nav atkarīga no temperatūras, aprēķiniet
  - i. Reakcijas Gibbsa enerģiju  $\Delta_{\text{reakc}}G$  25 °C un 100 °C temperatūrā.
  - ii. Reakcijas līdzsvara konstanti  $K$  25 °C un 100 °C temperatūrā.
7. Zinot, ka gan tiešā, gan apgriezeniskā reakcija ir ātra, un līdz ar to vielu daudzumus nosaka reakcijas termodinamiskie parametri, izspriediet, kas notiks ar līdzsvaru 25 °C un kas 100 °C temperatūrā!

Noslēgtā traukā 100 °C temperatūrā iepildīja gāzi **A** tādā daudzumā, kad tās parciālais spiediens pirms jebkādu ķīmisko pārvērtību sākšanās bija 1,00 bārs.

8. Aprēķiniet, kāds būs **A** un **B** parciālais spiediens pēc līdzsvara iestāšanās! Kādā krāsā būs reakcijas maisījums?