



## 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.

$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$  molmasa ir  $288,91 \text{ g mol}^{-1}$ , un līdz ar to gan šī savienojuma, gan Ni daudzums analizētajā daļā no šķīduma **A** ir:

$$n(\text{Ni})_{20\text{mL}} = n(\text{nog}) = \frac{0,0466}{288,91} = 1,61 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Tā kā šai analīzei tika ņemti 20 mL no 100 mL mērkolbas, kopējais Ni daudzums ir 5 reizes lielāks, un tā masa sakausējumā bija:

$$m(\text{Ni}) = \frac{100}{20} n(\text{Ni})_{20\text{mL}} \cdot M(\text{Ni}) = 5 \cdot 1,61 \cdot 10^{-4} \cdot 58,69 = 0,0472 \text{ g}$$

Tātad Ni masas daļa sakausējumā ir **4,72%**.

3 punkti

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 datiem varam noteikt, ka koncentrācija, ko satur katrs 1 mL 1,00 mM Zn<sup>2+</sup> standartšķīduma palielina absorbcijas vērtību par 0,250 (Šo pašu informāciju mēs noteiktu no kalibrēšanas grafika, kas dots zemāk).

Tā kā analizētā parauga absorbcija bija 0,909, varam aprēķināt, ka Zn<sup>2+</sup> daudzums tajā ir vienāda to, kas būtu  $x$  mL standartšķīduma, kur  $x$ :

$$x = \frac{0,947}{0,250} = 3,79 \text{ mL}$$

Tātad Zn<sup>2+</sup> daudzums analizētajā šķīdumā bija:

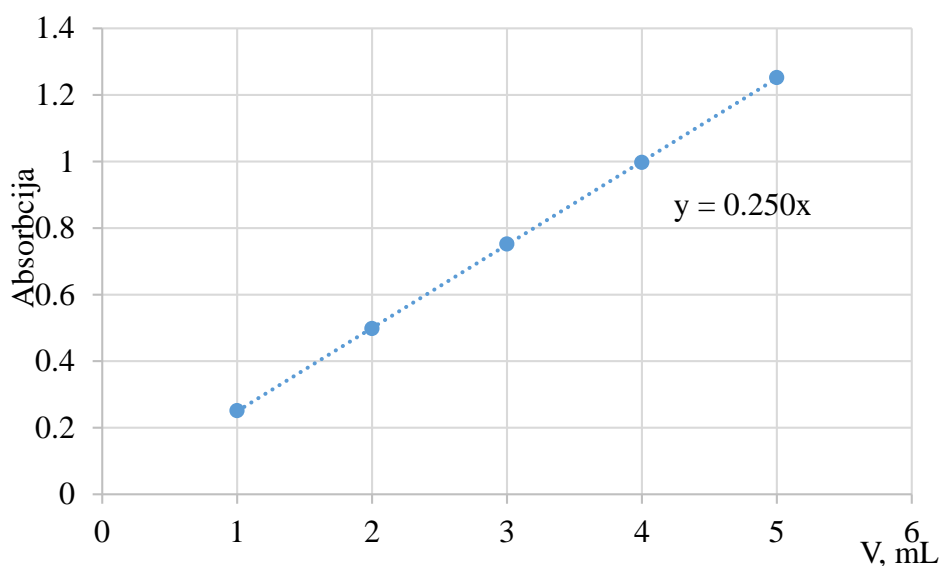
$$n = x \cdot n_{1 \text{ mL stšk.}} = x \cdot C_{\text{stšk.}} \cdot V_{1 \text{ mL}} = 3,79 \cdot 1,00 \cdot 10^{-3} \cdot 0,001 = 3,79 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Tā kā šai analīzei tika ņemti 0,125 mL no 100 mL mērkolbas, kopējais Zn daudzums ir 800 reižu lielāks, un tā masa sakausējumā bija:

$$m(\text{Zn}) = \frac{100}{0,125} n(\text{Zn})_{0,125 \text{ mL}} \cdot M(\text{Zn}) = 800 \cdot 3,79 \cdot 10^{-6} \cdot 65,38 = 0,1982 \text{ g}$$

Tātad Zn masas daļa sakausējumā ir **19,82%**.

4 punkti



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 ( $c = 0,100 \text{ M}$ ). 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.

Pirmā no notiekošajām reakcijām ir vara reducēšanās par vara (I) jodīdu:



Titrēšanas reakcijā tiek noteikts iegūtā joda daudzums:



Tātad izejas paraugā esošam 1 mol  $\text{Cu}^{2+}$  noteikšanai tiks patērēts 1 mol nātrija tiosulfāta.

Līdz ar to varam noteikt, ka:

$$n(\text{Cu})_{20\text{mL}} = C_{\text{tios}} V_{\text{tios}} = 0,100 \cdot 0,0236 = 2,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Tā kā šai analīzei tika ņemti 20 mL no 100 mL mērkolbas, kopējais Cu daudzums ir 5 reizes lielāks, un tā masa sakausējumā bija:

$$m(\text{Cu}) = \frac{100}{20} n(\text{Cu})_{20\text{mL}} \cdot M(\text{Cu}) = 5 \cdot 2,36 \cdot 10^{-3} \cdot 63,55 = 0,7500 \text{ g}$$

Tātad Ni masas daļa sakausējumā ir **75,00%**. 2,5 punkti

4. Balstoties uz iegūtajiem datiem, novērtējiet dzelzs masas daļu sakausējumā, pieņemot, ka sakausējums citus elementus nesatur!

$$w(\text{Fe}) = 100 - w(\text{Cu}) - w(\text{Ni}) - w(\text{Zn}) = 100 - 75,00 - 19,82 - 4,72 = 0,46\% \quad 0,5 \text{ punkti}$$

## 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  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 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.

**A** = P (fosfors)  
**B** =  $\text{P}_2\text{O}_3$   
**C** =  $\text{P}_2\text{O}_5$   
**D** =  $\text{PCl}_3$   
**E** =  $\text{PCl}_5$   
**F** =  $\text{POCl}_3$

**G** =  $\text{PH}_3$   
**H** =  $\text{PH}_4\text{Cl}$   
**I** =  $\text{PH}_4\text{Cl}$   
**J** =  $\text{PI}_3$   
**K** =  $\text{P}_2\text{I}_4$   
**L** =  $\text{H}_3\text{PO}_4$

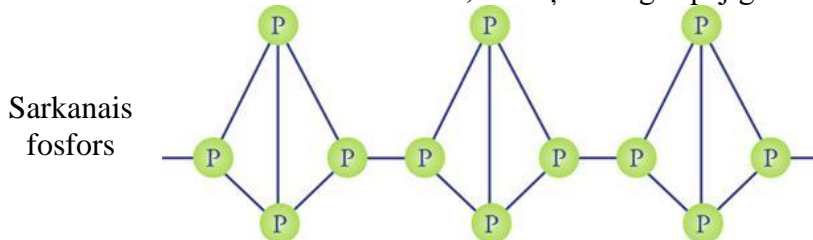
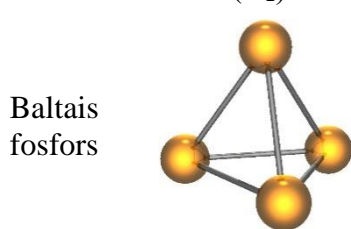
12 x 0,5 punkti

2. Uzrakstīt aprakstīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus.

$4\text{P} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_3$	0,25 punkti	$2\text{P} + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{PH}_3$	0,25 punkti
$4\text{P} + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_5$	0,25 punkti	$\text{PH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{PH}_4\text{Cl}$	0,25 punkti
$2\text{P} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{PCl}_3$	0,25 punkti	$\text{PH}_3 + \text{I} \rightarrow \text{PH}_4\text{I}$	0,25 punkti
$2\text{P} + 5\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{PCl}_5$	0,25 punkti	$\text{PH}_4\text{I} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_3 + \text{HI} + \text{H}_2\text{O}$	0,5 punkti
$2\text{PCl}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{POCl}_3$	0,5 punkti	$2\text{P} + 3\text{I}_2 \rightarrow 2\text{PI}_3$	0,25 punkti
$\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{POCl}_3 + 2\text{HCl}$	0,5 punkti	$2\text{PI}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{I}_4 + \text{I}_2$	0,5 punkti
$5\text{P}_2\text{I}_4 + 26\text{P} + 64\text{H}_2\text{O} \rightarrow 20\text{PH}_4\text{I} + 16\text{H}_3\text{PO}_4$	1,5 punkti		
$\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$	0,5 punkti		

3. Pēc iespējas skaidrāk (bet lakoniskāk) aprakstīt, kā uzbūves un reaģētspējas ziņā atšķiras **A<sub>1</sub>** un **A<sub>2</sub>**.

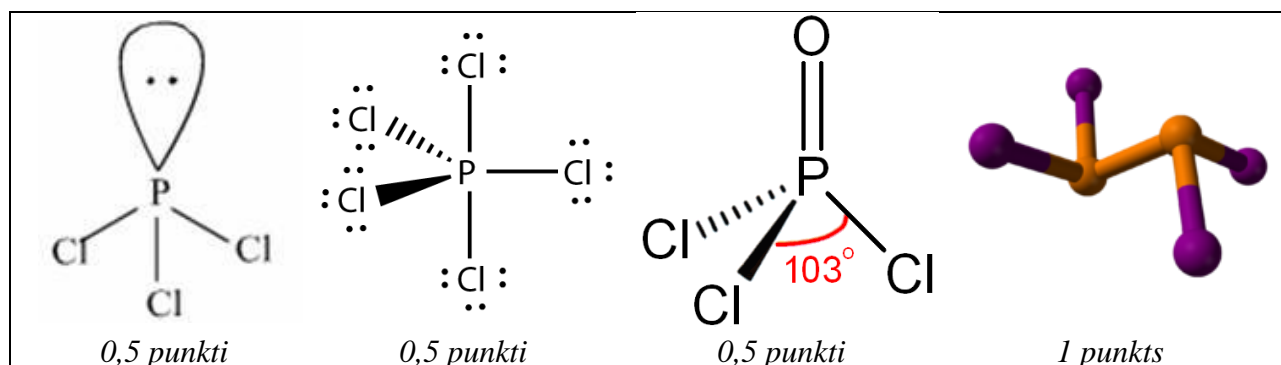
Baltais fosfors  $\text{P}_4$  (**A<sub>1</sub>**) sastāv no tetradriski izkārtotiem 4 P atomiem, un ir ļoti reaģētspējīgs.



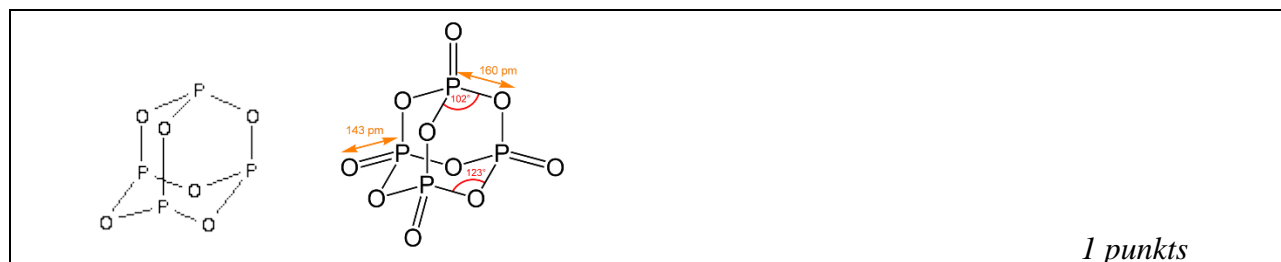
Sarkanajam fosforam (**A<sub>2</sub>**) ir polimērveida struktūra (ko var uzskatīt par polimerizējušos  $\text{P}_4$ ), un tas reaģētspējas ziņā ir inertāks un līdz ar to stabilāks.

1,5 punkti

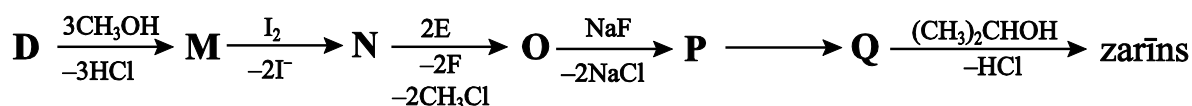
4. Uzzīmējiet **D**, **E**, **F** un **K** Luisa struktūras, pēc iespējas korektāk attēlojot to telpisko uzbūvi.



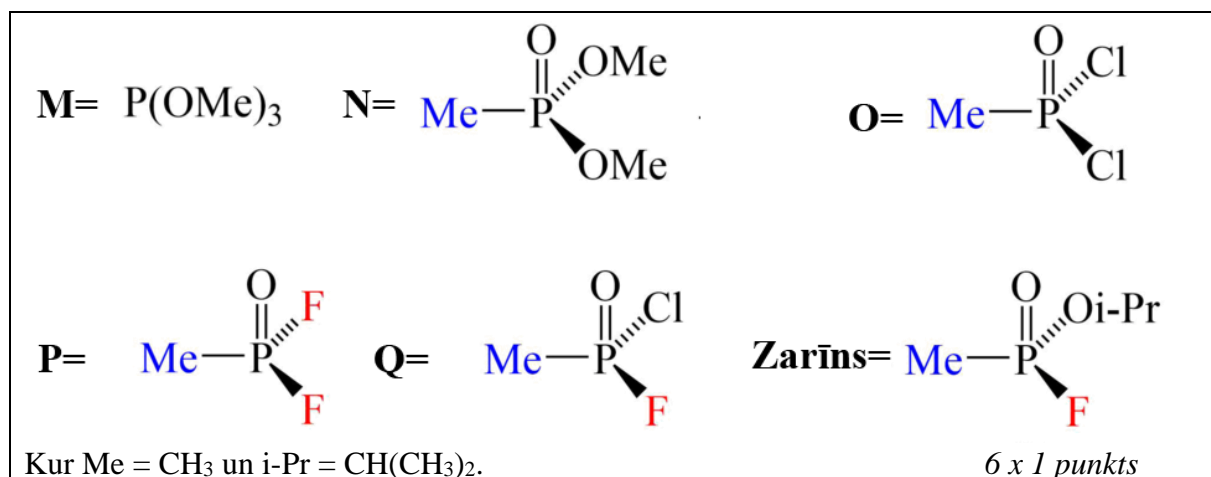
5. Pēc iespējas skaidrāk un korektāk attēlojiet oksīdu **B** un **C** telpisko uzbūvi.



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 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) attiecībā 1:3 veidojas savienojums **M**, kā arī 3 ekvivalenti  $\text{HCl}$ . **M** reakcijā ar jodu elements **A** tiek oksidēts, pārgrupējoties atomiem un veidojoties **N**, kurā ir izveidojusies viena  $\text{A}-\text{CH}_3$  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  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . **O** reakcijā ar 2 ekvivalentiem  $\text{NaF}$ , 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 ( $\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  tiek iegūts zarīns un izdalās 1 ekvivalents  $\text{HCl}$ .



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  $247\text{g/mol}$ . Uzrakstīt savienojuma ķīmisko formulu. *Padoms: pirofosfāta jons ir  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ .*

Oksidēšanās pakāpe mangānam ir +3	0,5 punkti
Formula $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$	0,5 punkti

(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.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1 punkts
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	1 punkts

(c) **Parīzes zaļā** molmasa ir  $1016\text{g/mol}$  un tā sastāvā ir acetātjoni ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ), varš (II) un vēl kāds neorganisks oksianjons. Zinot, ka vara masas daļa ir 25%, oglekļa masas daļa ir 4,7% un oksianjons ir formā  $(\text{X}_y\text{O}_{2y})^{3-}$ , noteikt šo oksianjonu un tādējādi kopējo savienojuma molekulformulu.

Parīzes zaļais satur 4 vara atomus	0,5 punkti
Parīzes zaļais satur 2 acetātgrupas	1 punkts
Parīzes zaļais satur 2 oksianjonus, tādējādi oksianjona molmasa ir $321\text{g/mol}$	1 punkts
Oksianjons ir $\text{As}_3\text{O}_6^{3-}$	1 punkts
$(\text{Cu}^{2+})_4(\text{As}_3\text{O}_6^{3-})_2(\text{AcO}^-)_2$	0,5 punkti

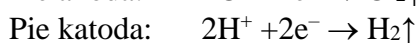
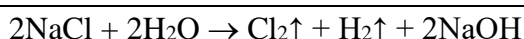
(d) **Realgārs** un **Orpiments** (sarkani un dzeltenīgi pigmenti attiecīgi) ir bināri savienojumi, kuri sastāv no blakus grupās esošiem nemetāliem. To molmasas ir  $107\text{g/mol}$  un  $246\text{g/mol}$ . Noteikt formulas šiem pigmentiem. Viens no šajos savienojumos ietilpstošajiem elementiem ir arī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

AsS un $\text{As}_2\text{S}_3$	3 punkti
--------------------------------	----------

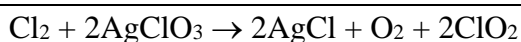
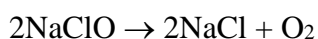
**4. uzdevums****Elektrolīzeris****15 punkti**

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.

*1,5 punkti*

2. Uzrakstīt visu aprakstīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus.

*1 punkts**1 punkts**0,5 punkti*

3. Aprēķināt no elektrolīzes iekārtas izdalītā hlora daudzumu.

Ja iegūtā AgCl masa ir 10,00 g, tad tā daudzums ir vienāds ar:

$$n(\text{AgCl}) = \frac{m}{M} = \frac{10,00}{143,32} = 0,06977 \text{ mol}$$

Tātad izdalītā hlora daudzums būs divas reizes mazāks:

$$n(\text{Cl}_2)_{\text{izdal}} = 0,5 \cdot n(\text{AgCl}) = 0,5 \cdot 0,06977 = 0,03489 \text{ mol}$$

*1,5 punkti*

4. Aprēķināt ar elektrolīzes šķīdumu izreaģējušā hlora daudzumu.

Zināms, ka elektrolīzējot NaCl ūdens šķīdumu, rodas NaOH, kas reakcijā ar Cl<sub>2</sub> veidos NaClO un papildus NaCl. Rūpīgi ietvaicējot šo vielu šķīdumu, tās iegūsim cietā veidā, taču karsējot šo maisījumu NaClO sadalīsies par NaCl un O<sub>2</sub>. Līdz ar to masas zudums karsēšanas procesā saistāms ar O<sub>2</sub> rašanos no NaClO. Aprēķinām izdalītā O<sub>2</sub> daudzumu:

$$n(\text{O}_2) = \frac{m}{M} = \frac{19,51 - 18,71}{32,00} = 0,0250 \text{ mol}$$

Reakcijā ar Cl<sub>2</sub> iegūtā NaClO daudzums ir divas reizes lielāks (tātad 0,050 mol), kas savukārt ir vienāds ar hlora daudzumu, kas izreaģēja ar elektrolīzē iegūto šķīdumu. Tātad:

$$n(\text{Cl}_2)_{\text{izreaģ}} = 0,0500 \text{ mol}$$

*2,5 punkti*

5. Aprēķināt elektrolīzes praktisko iznākumu procentos pēc kopā iegūtā hlora daudzuma.

Tātad kopā elektrolīzē iegūtais hlora daudzums ir:

$$n(\text{Cl}_2)_{\text{kop}} = n(\text{Cl}_2)_{\text{izdal}} + n(\text{Cl}_2)_{\text{izreaģ}} = 0,0349 + 0,0500 = 0,0849 \text{ mol}$$

Teorētiski iespējamo elektrolīzē iegūstamo hlora daudzumu varam aprēķināt kā:

$$n_{\text{teor}} = \frac{It}{zF} = \frac{0,650 \cdot 7,00 \cdot 60 \cdot 60}{96485 \cdot 2} = 0,0849 \text{ mol}$$

Tātad reakcijas praktiskais iznākums ir:

$$\frac{n(\text{Cl}_2)_{\text{kop}}}{n_{\text{teor}}} \cdot 100\% = \frac{0,0849}{0,0849} \cdot 100\% = 100\%$$

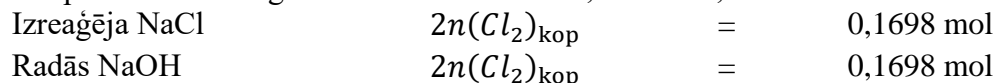
2,5 punkti

6. Aprēķināt ietvaicējot pazeminātā spiedienā 40 °C temperatūrā iegūtā sausā atlikuma sastāvu masas daļās procentos.

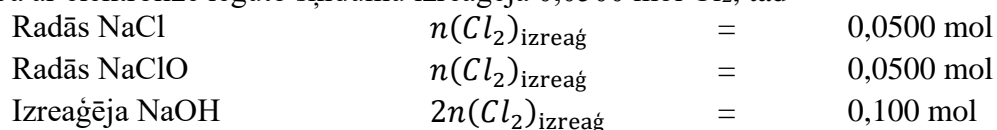
100 g 20% NaCl ūdens šķīdumā NaCl masa ir 20,0 g, un līdz ar to tā daudzums ir:

$$n(\text{NaCl}) = \frac{m}{M} = \frac{20,0}{58,44} = 0,3422 \text{ mol}$$

Ja kopā elektrolīzē iegūtā hlora daudzums ir 0,0849 mol, tad elektrolīzē:



Ja ar elektrolīzē iegūto šķīdumu izreaģēja 0,0500 mol Cl<sub>2</sub>, tad



Līdz ar to apkopojot šo informāciju, varam iegūt maisījuma sastāvā ietīklpstošo vielu daudzumus, masu un masas daļu:

Viela	Daudzums, mol	Masa, g	W%
NaCl	0,3422 – 0,1698 + 0,0500 = 0,2224	13,00	66,6%
NaClO	0,0500 = 0,0500	3,72	19,1%
NaOH	0,1698 – 0,100 = 0,0698	2,79	14,3%
	Kopā:	19,51	

4,5 punkti



## 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 tistarītu. **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** jonus saturošu šķīdumu, kas ir raksturīga krāsa **X** šādā oksidēšanās pakāpē.

1. Kas ir metāls **X** un oksīdi **A** – **C**?

Varam aprēķināt, ka skābekļa masas daļa oksīdā **A** ir  $0,401/1,001 = 0,4006$

Ja oksīda formula ir  $X_yO_z$ , tad skābekļa masas daļa ir vienāda ar:

$$w_o = \frac{z \cdot M(O)}{y \cdot M(X) + z \cdot M(O)}$$

Metāla molmasa līdz ar to ir:

$$M(X) = \frac{z \cdot M(O) - w_o \cdot z \cdot M(O)}{y \cdot w_o} = \frac{z \cdot 16,00 - 0,4006 \cdot z \cdot 16,00}{y \cdot 0,4006}$$

Izmantojot  $y$  un  $z$  vērtības dažādām iespējamām oksidēšanās pakāpēm, atrodam, ka teorētiski derīgas varētu būt kombinācijas  $y = 1$  un  $z = 1$ , kas dod  $M(X) \approx 24 \text{ g mol}^{-1}$ , kas atbilstu Mg,  $y = 1$  un  $z = 2$ , kas dod  $M(X) = 47,88 \text{ g mol}^{-1}$ , kas atbilstu Ti, kā arī  $y = 1$  un  $z = 4$ , kas dod  $M(X) = 95,8 \text{ g mol}^{-1}$ , kas atbilstu Mo. Vienīgais no šiem uzdevuma nosacījumiem atbilst **titāns** (Mg nav zināmi vēl citi oksīdi, un Mo šāds oksīds neeksistē). 2 punkti

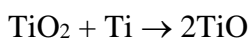
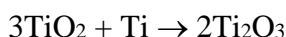
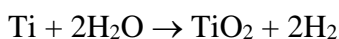
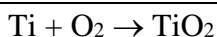
Tātad:

**A** = TiO<sub>2</sub>

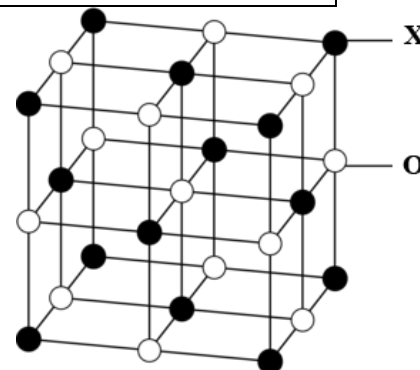
**B** = Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**C** = TiO (no **C** struktūras var noteikt, ka tā elementu attiecība ir 1:1, un zinot, ka oksīdu **B** iegūst ne tik agresīvos apstākļos, var secināt, ka Ti oksidēšanās pakāpe  $q$  tajā būs  $+4 > q > +2$ ) 3 x 0,5 punkti

2. 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.



3. Aprēķināt, uz cik elementāršūnām **C** struktūrā atrodas viena pilna vakanta atoma pozīcija (vienalga vai **X**, vai **O**), ja tās visā kristālā izkļiedētas 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.*

Aprēķinām, cik atomu pozīcijas varam saistīt ar vienu elementāršūnu:

$$N = \frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{4} \cdot 12 + \frac{1}{2} \cdot 6 + 1 = 1 + 3 + 3 + 1 = 8$$

Ja neaizņemtas ir 7% no atomu pozīcijām, tad vienā elementāršūnā tās būs  $8 \cdot 0,07 = 0,56$  pozīcijas. Tātad ir nepieciešamas **2** elementāršūnas, lai tajās atrastu vienu vakantu atoma pozīciju.

3 punkti

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.

4. Aprēķināt *y* vērtību analizētajā  $XO_y$  (oksīda **C**) paraugā.

Titrēšanas reakcijā tiek noteikts Ti daudzums, un tā kā reakcija notiek attiecībā 1:1, tad:

$$n_{Ti} = n_{Fe^{3+}} = C \cdot V = 0,100 \cdot 0,01614 = 0,001614 \text{ mol}$$

Līdz ar Ti masa ir  $m_{Ti} = m_{Ti} \cdot M_{Ti} = 0,001614 \cdot 47,87 = 0,0773 \text{ g}$

Tātad O masa ir  $m_O = 0,1000 - 0,0773 = 0,0227 \text{ g}$

Un skābekļa daudzums ir  $n(O) = m(O)/M(O) = 0,0227/16,00 = 0,001419 \text{ mol}$

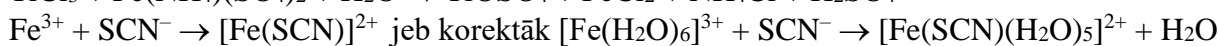
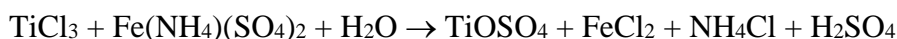
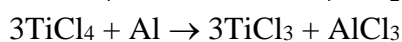
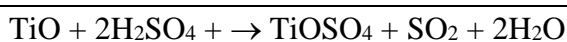
Tātad pieraksta veidā  $XO_y$  *y* vērtība ir:

$$y = \frac{0,001419}{0,001614} = 0,88$$

Un šī oksīda formula ir **TiO<sub>0,88</sub>**.

3 punkti

5. Uzrakstīt ar parauga sagatavošanu, titrēšanu un indikatora krāsas maiņu saistīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus.



5 x 1 punkts

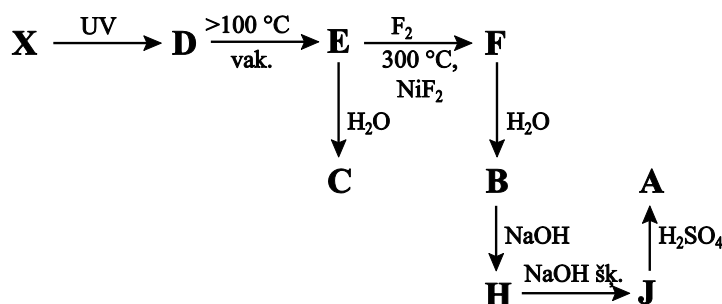
## 6. uzdevums

## 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 disproportionējas 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 disproportionējas, 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**?

Ja fluora masas daļa savienojumā **F** ( $\text{XF}_y$ ) ir 46,48%, varam to izmantot, rakstot:

$$w_F = \frac{yM(F)}{M(X) + yM(F)}$$

No tā varam izteikt, ka:

$$M(X) = \frac{yM(F) - w_F yM(F)}{w_F} = \frac{yM(F)(1 - w_F)}{w_F} = \frac{y \cdot 19,00(1 - 0,4648)}{0,4648}$$

Varam atrast, ka vienīgā  $y$  vērtība, kas dod molmasu elementam, kas atbilst uzdevuma nosacījumiem, ir  $y = 6$ , iegūtā molmasa ir  $131,3\text{ g mol}^{-1}$ , un elements ir ksenons **Xe**. 2 punkti

2. Uzrakstīt savienojumu **A** – **F**, **H** un **J**, kā arī jonu **G** un **I** ķīmiskās formulas!

**A** =  $\text{XeO}_4$

**B** =  $\text{XeO}_3$

**C** =  $\text{XeO}_2$

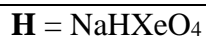
**D** =  $\text{XeF}_2$

**E** =  $\text{XeF}_4$

**F** =  $\text{XeF}_6$

6 x 0,5 punkti

**G** =  $\text{HXeO}_4^-$  (Ja anjonā ietilpst 1 Xe atoms, minimālais O atomu skaits tajā ir 4. Šādā gadījumā tā molmasa būtu  $M(G) = \frac{4 \cdot 16}{0,3260} = 196,32\text{ g mol}^{-1}$ . Anjonā papildus ietilpst 1 H atoms, jo  $196,3 - 131,3 - 4 \cdot 16,0 = 1,0\text{ g mol}^{-1}$ ) 1,5 punkti



0,5 punkti

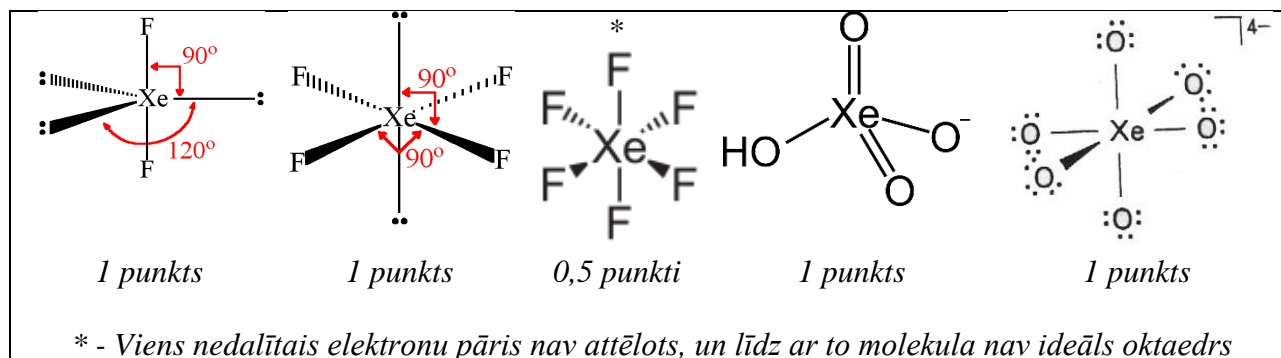
**I** = XeO<sub>6</sub><sup>4-</sup> (Ja anjonā ietilpst 1 Xe atoms, minimālais O atomu skaits uzdevumā dotā anjona lādiņa nodrošināšanai ar Xe oksidēšanās pakāpi +8 (jo ir notikusi disproporcionēšanās) ir 6. Šādā gadījumā tā molmasa būtu  $M(G) = \frac{6 \cdot 16}{0,4226} = 227,2 \text{ g mol}^{-1}$ . Tā kā  $227,2 - 131,3 - 6 \cdot 16,0 = 0 \text{ g mol}^{-1}$ , citi atomi šajā jonā neietilpst)

1,5 punkti



0,5 punkti

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.

Xe ir cēlgāze, un atšķirībā no citām cēlgāzēm, tas nav ķīmiski pilnībā inerts, un veido dažādus ķīmiskos savienojumus. Pārējās cēlgāzes vai nu ķīmiskos savienojumus neveido vispār (He, Ne, Ar), vai arī veido dažus ļoti nestabilus fluorīdus (Kr un Rn).

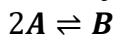
0,5 punkti

## 7. uzdevums

## Termodinamika atmosfērā

16 punkti

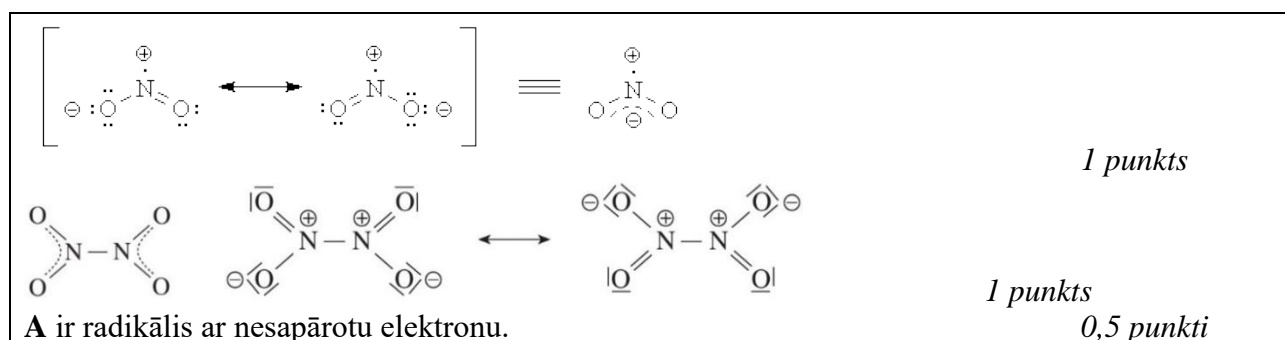
Atmosfērā ir sastopama brūna gāze **A**, kas nosaka fotoķīmiskā smoga krāsu. **A** rodas fosilā kurināmā un biomasas sadegšanas procesā, kā arī oksidatīvā bezkrāsainas gāzes **C** ar raksturīgu smaku sadalīšanās reakcijā atmosfērā. **A** ir ļoti reaģētspējīgs savienojums, kas eksistē līdzsvarā ar tā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



1. Uzrakstīt **A**, **B** un **C** ķīmiskās formulas.

<b>A</b> = NO <sub>2</sub>	0,5 punkti
<b>B</b> = N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,5 punkti
<b>C</b> = NH <sub>3</sub>	1 punkts

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 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.

$$\Delta_{\text{reakc}}H^\circ = \Delta_{\text{raš}}H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \cdot \Delta_{\text{raš}}H^\circ(\text{NO}_2) = 9,16 - 2 \cdot 33,18 = -57,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{reakc}}S^\circ = \Delta S^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \cdot \Delta S^\circ(\text{NO}_2) = 304,29 - 2 \cdot 240,06 = -175,8 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

1,5 punkti

4. Balstoties uz jūsu iegūtajiem rezultātiem

- nosakiet, vai dimerizācijas reakcija ir eksotermiska vai endotermiska;
- Izskaidrojiet, kādēļ reakcijas entropija ir ar + vai – zīmi!

Dimerizācijas reakcija ir eksotermiska (jo  $\Delta_{\text{reakc}}H^\circ < 0$ ). 0,5 punkti  
 Reakcijas entropija ir negatīva, jo no 2 gāzveida vielām rodas viena, līdz ar ko atomiem ir mazāk kustības brīvības pakāpju. 1 punkts

5. Balstoties uz dimerizācijas reakciju un tās siltumefktu  $\Delta_{\text{reakc}}H^\circ$ , nosakiet, kā līdzsvaru nobīdīs

- Temperatūras palielināšana nobīdīs līdzsvaru pretējās (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sadalīšanās) reakcijas virzienā (jo  $\Delta_{\text{reakc}}H^\circ < 0$ ). 0,5 punkti
- Kopējā spiediena palielināšana nobīdīs līdzsvaru tiešās (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> veidošanās) reakcijas virzienā (jo tādejādi samazinās gāzveida molekulu daudzums). 0,5 punkti

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.

$$\Delta_{\text{reakc}}G_{25^{\circ}\text{C}} = \Delta_{\text{reakc}}H^{\circ} - T\Delta_{\text{reakc}}S^{\circ} = -57,2 - 298,15(-0,1758) = -4,79 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{reakc}}G_{100^{\circ}\text{C}} = \Delta_{\text{reakc}}H^{\circ} - T\Delta_{\text{reakc}}S^{\circ} = -57,2 - 373,15(-0,1758) = +8,40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

*1 punkts*

$$\ln K_{25^{\circ}\text{C}} = -\frac{\Delta_{\text{reakc}}G_{25^{\circ}\text{C}}}{RT} = -\frac{-4790}{8,314 \cdot 298,15} = 1,93$$

$$K_{25^{\circ}\text{C}} = e^{\ln K_{25^{\circ}\text{C}}} = e^{1,93} = 6,89$$

$$\ln K_{100^{\circ}\text{C}} = -\frac{\Delta_{\text{reakc}}G_{100^{\circ}\text{C}}}{RT} = -\frac{8400}{8,314 \cdot 373,15} = -2,71$$

$$K_{100^{\circ}\text{C}} = e^{\ln K_{100^{\circ}\text{C}}} = e^{-2,71} = 0,0665$$

*1 punkts*

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!

Redzams, ka 25 °C reakcijas Gibbsa enerģija ir negatīva, kas liecina, ka tiešā reakcija ( $\text{N}_2\text{O}_4$  veidošanās) ir spontāna, turpretī 100 °C reakcijas Gibbsa enerģija ir pozitīva, kas liecina, ka spontāna ir pretējā reakcija ( $\text{N}_2\text{O}_4$  sadalīšanās). Tātad var secināt, ka zemākajā no temperatūrām pastāvēs dimērs  $\text{N}_2\text{O}_4$ , bet augstākajā – monomērs  $\text{NO}_2$ .

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?

Apskatīsim, kā ķīmiskās reakcijas rezultātā izmainās spiediens:			<i>1 punkts</i>
	$2\text{NO}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{N}_2\text{O}_4$
Sākuma spiediens	1,00		0
Daudzuma izmaiņas	$-2x$		$+x$
Beigu spiediens	$1,00 - 2x$		$x$

Zinot šo sakarību un līdzsvara konstantes vērtību, varam atrast  $x$  un beigu parciālo spiedienu:

$$K = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} = \frac{x}{(1,00 - 2x)^2} \quad \text{1 punkts}$$

$$x = K \cdot (1,00 - 2x)^2 = K - 4Kx + 4Kx^2$$

$$K - (4K + 1)x + 4Kx^2 = 0$$

Ievietojot  $K$  vērtību, iegūstam:

$$0,0665 - 1,266x + 0,266x^2 = 0$$

Atrisinam kvadrātvienādojumu:

$$x = \frac{1,266 \pm \sqrt{1,266^2 - 4 \cdot 0,266 \cdot 0,0665}}{2 \cdot 0,266} = \frac{1,266 \pm 1,238}{0,532}$$

$$x_1 = 0,0526$$

Tātad  $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,0526$  bar un  $p_{\text{NO}_2} = 0,895$  bar.

*2 punkti*

Otra vērtība  $x_2 = 4,707$  mums neder, jo šādā gadījumā nonākam pie negatīva spiediena.

Tā kā maisījumā pamatā ir  $\text{NO}_2$ , tas būs brūnā krāsā.

*0,5 punkti*