



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

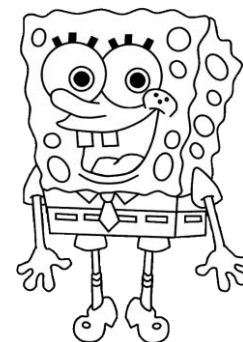
Nacionāla un starptautiska mēroga pasākumu īstenošana izglītojamo talantu attīstībai**Valsts 58. ķīmijas olimpiādes uzdevumi 12. klasei****Kopā: 119 punkti**

Maksimālais punktu skaits tiks reducēts uz 80 punktiem, reizinot ar koeficientu 0,672, lai panāktu ~70% ieguldījumu kopējā Valsts 58. ķīmijas olimpiādes punktu skaitā (atlikušos 30% būs iespējams iegūt laboratorijas darbos 23. martā).

1. uzdevums**Kvadrātskābe****12 punkti**

Kvadrātskābe ir organiska skābe, kas satur tikai oglekļa, ūdeņraža un skābekļa atomus. Sadedzinot 1,000 g kvadrātskābes iegūst 0,1580 g ūdens un 0,8693 L ogļskābās gāzes (1,00 bar spiedienā 25,0 °C temperatūrā).

1. Nosakiet kvadrātskābes empīrisko formulu un molekulformulu, ja zināms, ka tās molmasa ir lielāka nekā etiķskābei, bet mazāka nekā benzoskābei.
2. Uzzīmējiet četras iespējamās šī savienojuma struktūrformulas. Balstoties uz vielas nosaukumu, kā arī faktu, ka šī **nav** karbonskābe, atzīmējiet, kura no struktūrformulām atbilst kvadrātskābei.
3. Uzzīmējiet visas rezonsances struktūrformulas anjonam, kas tiek iegūts, kvadrātskābei reaģējot ar nātrija hidroksīdu pārākumā.
4. Paskaidrojiet, kādēļ kvadrātskābe ir ļoti stipra organiskā skābe ($pK_{a,1} = 1,50$)!
5. Vai kvadrātskābe ir aromātiska? Pamatojiet!

**2. uzdevums****Neorganiskās pārvērtības****23 punkti**

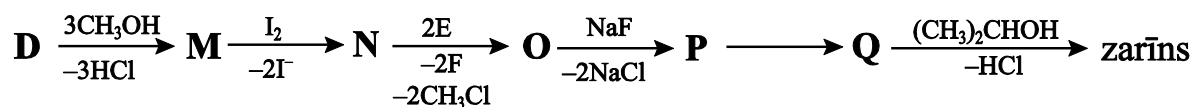
Kāds ķīmiskais elements **A** var eksistēt vairākās alotropajās formās, populārākās no kurām ir baltā krāsā (**A₁**) un sarkanā krāsā (**A₂**). Zemā temperatūrā neliela skābekļa daudzuma klātienē veidojas **A** oksīds **B**, savukārt nedaudz paaugstinātā temperatūrā tiek iegūts tā oksīds **C**. Jau istabas 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**₂ modifikācijas reakcijā ar jodu iegūt savienojumu **J**, tad to karsējot iegūt citu bināru savienojumu **K** (reakcijā izdalās jods), kuram reaģējot ar **A**₁ 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**₁ un **A**₂.
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_3OH) 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_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 CH_3Cl . **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_3)₂ 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

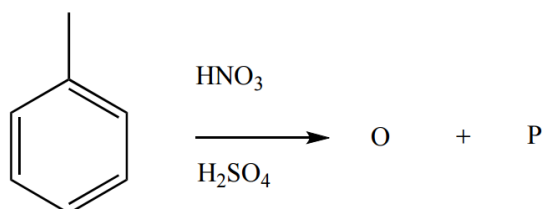
Dīvainās dimerizācijas produkts

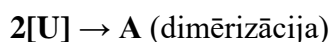
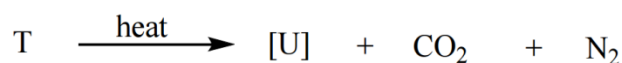
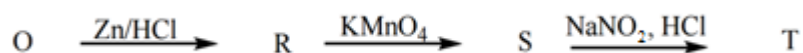
14 punkti

Apskatīsim interesantu ķīmisko savienojumu **A**. Ir zināms ka

- **A** empīriskā formula ir C_{12}H_8 .
- Visi tajā ietilpstošie oglekļa atomi ir sp^2 hibridizēti.
- Savienojumā ir divi ūdeņraža atomu "tipi" (2 KMR signāli). Visi viena tipa ūdeņraži ir ķīmiski ekvivalenti, tas ir – no to "perspektīvas" molekula izskatās vienāda, piemēram, visi benzola ūdeņraži ir ķīmiski ekvivalenti.
- Molekulai ir simetrijas centrs.
- Molekulā ir 3 cikli un 6 dubultsaites.

Apskatīsim savienojuma **A** sintēzi:





*ar „heat” apzīmēta karsēšana.

Noderīga informācija:

- Oglekļa masas daļa **R** ir 78,38%
- Skābekļa masas daļa **S** ir 23,33%
- **T** ir cviterjons (satur gan pozitīvi, gan negatīvi lādētu grupu), kurā slāpekļa masas daļa ir 18,91%.
- **[U]** ir nestabils starpprodukts, un **A** ir **[U]** dimērs.
- **O** molekulā nav simetrijas ass.
- Cinkam reaģējot ar sālsskābi, izdalās H_2 . Tas absorbējas uz cinka virsmas un kļūst ķīmiski aktīvāks.

1. Attēlojiet savienojumu **A**, un **O** – **U** struktūrformulas.
2. Kās ir galvenais reakcijas **T** → **U** virzītājspēks?
3. Kāpēc reakcijā ar toluolu **O** veidosies pārākumā?
4. Kas ir galvenais savienojuma **U** nestabilitātes cēlonis?

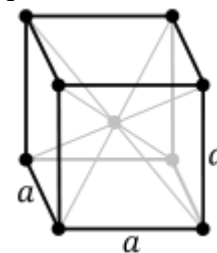
4. uzdevums

Daudzkrāsainais metāls

14 punkti

X ir sudabpelēcīgs (citos avotos - sudrabbalts) metāls, kuru izmanto kā piedevu īpaši izturīga tērauda pagatavošanā, kā arī citu īpaši izturīgu sakausējumu pagatavošanā, kas paredzēti darbam augstās temperatūrās.

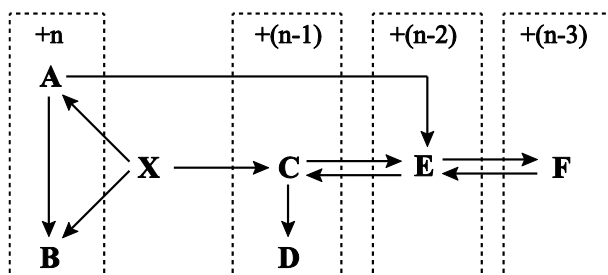
Zināms, ka metāls **X** kristalizējas tilpumā-centrētā kubiskajā (*bcc*) kristālrežģī ar elementāršūnas malas garumu $a = 303 \text{ pm}$ un tā blīvums ir $6,08 \text{ g cm}^{-3}$. Tā elementāršūna dota attēlā pa labi.



1. Aprēķināt elementāršūnas tilpumu (cm^3)!
2. Aprēķināt **X** atommasu un noteikt, kas ir metāls **X**! *Padoms: katrā kuba virsotnē atrodas 1/8 no atoma.*

X ir stabils četras viena otrai blakus esošas pozitīvas oksidēšanās pakāpes no $+(n-3)$ līdz $+n$, un attiecīgo savienojumu ūdens šķīdumiem katram ir sava raksturīga krāsa. **X** reakcijā ar skābekli iegūst brūngandzeltenu tā oksīdu **A** ar augstāko oksidēšanās pakāpi $+n$. **A** attiecība 1:1 reaģē ar koncentrētu Na_2CO_3 šķīdumu, veidojot **B** – dzeltenu **X** oksoanijona sāli – un izdalot bezkrāsainu gāzi. **B** veidojas arī **X** reakcijā ar nātrija hidroksīdu skābekļa klātienē. **X** reakcijā ar HCl un konc.

HNO_3 iegūst tumši sarkanu bināru šķīdumu **C** un bezkrāsainu reaģētspējīgu gāzi. **C** ar ūdeni daļēji hidrolizējas, veidojot trīs elementus saturošu savienojumu **D**, kura ūdens šķīdums ir zilā krāsā. **C** $160\text{ }^\circ\text{C}$ sadalās par **E** un dzeltenzaļu gāzi. **E** ūdens šķīdums ir zaļā krāsā. Alternatīvi, **E** iegūst pie katoda elektrolizējot **A** suspensiju sālsskābē. Interesanti, ka $400\text{ }^\circ\text{C}$ **E** disproporcionējas par **C** un **F**, savukārt $>500\text{ }^\circ\text{C}$ sadalās par **F** un dzeltenzaļu gāzi. **F** ir spēcīgs oksidētājs, tādēļ jau pat atšķaidītā sālsskābes šķīdumā pārvēršas par **E**, izdalot bezkrāsainu gāzi. **F** ūdens šķīdums ir violetā krāsā. Zināms, ka pārvērtībā no **C** par **E** savienojuma molmasa samazinās par 18,4%.



- Nosakiet, kas ir metāls **X** (ja nenoteicāt to jau iepriekš) un savienojumi **A** – **F**.
- Uzrakstīt visu aprakstīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus!

5. uzdevums

Nevienāda oksīds

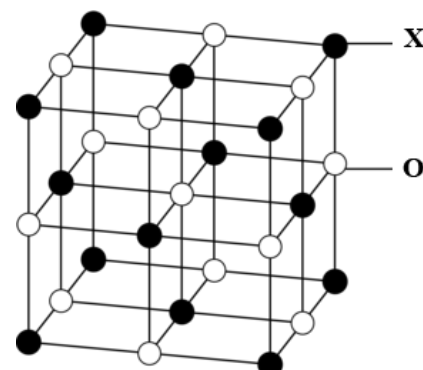
16 punkti

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 $700\text{ }^\circ\text{C}$, gan ūdeni $800\text{ }^\circ\text{C}$ tiek iegūts oksīds **A**. Lai iegūtu 1,001 g **A**, nepieciešams 0,600 g metāla **X**.

A reakcijā ar pašu metālu **X** $1000\text{ }^\circ\text{C}$ veidojas violetšs oksīds **B**, kurš veido dabā ļoti reti izplatītu minerālu tistarītu. **A** reakcijā ar **X** $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 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.

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

Oksīds **C** ir nestehiometrisks, un to iegūstot tā ķīmiskajā formulā 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, tādējādi 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 XO_y (oksīda **C**) paraugā.
- Uzrakstīt ar parauga sagatavošanu, titrēšanu un indikatora krāsas maiņu saistīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus.

6. uzdevums

Sudraba izšķīdināšana

18 punkti

Sudrabam ir zināmi divi oksīdi – **A** un **B**, kurus abus var iegūt no sudraba (I) nitrāta. Pievienojot sudraba (I) nitrāta šķīdumam nātrija hidroksīdu, kā starpproduktu iegūst **C**, kas ātri sadalās par stabilu melnu oksīdu **A**. Otru oksīdu **B** savukārt var iegūt, cietu sudraba (I) nitrātu pievienojot nātrija persulfāta ($Na_2S_2O_8$) šķīdumam. Šajā reakcijā sērs savu oksidēšanās pakāpi nemaina. Oksīdā **B** elementu masas attiecība ir 6,74 : 1.

- Uzrakstiet **A** – **C** ķīmiskās formulas un aprakstīto ķīmisko reakciju vienādojumus.

Eksperimentāli noteikts, ka oksīds **B** ir diamagnētisks, un tā kristāliskajā struktūrā sudraba atomi vienādā daudzumā ieņem divus atšķirīgus koordinācijas veidus.

- Nosakiet, kāda ir sudraba oksidēšanās pakāpe oksīdā **B** un attiecīgi uzdodiet tā korektu pieraksta veidu. *Savu atbildi pamatojiet, izmantojot doto informāciju!*

A suspensija viegli reaģē ar sālsskābi, veidojot mazšķīstošo sudraba (I) hlorīdu. Sudraba hlorīda šķīdības līdzsvaru apraksta vienādojums $K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$, un, iestājoties līdzsvaram, šis vienādojums jebkuros apstākļos būs spēkā. 25 °C temperatūrā līdzsvara konstante $K_{sp} = 1,77 \cdot 10^{-10}$.

- Aprēķiniet sudraba hlorīda šķīdību ūdenī ($mol L^{-1}$ un $mg L^{-1}$), ja zināms, ka šķīdinot tīru sudraba hlorīdu, rodas vienāds Ag^+ un Cl^- jonu daudzums!
- Aprēķiniet sudraba hlorīda šķīdību piesātinātā NaCl šķīdumā ($mol L^{-1}$), ja pieņem, ka nenotiek blakusreakcijas, un šādos apstākļos Cl^- jonu koncentrācija ir vienāda ar NaCl koncentrāciju! Zināms, ka 25 °C NaCl šķīdība 100 g H_2O ir 36,0 g, un pies. NaCl šķīduma blīvums ir $1,20 g mL^{-1}$.

Patiesībā hlorīdjonu pārākumā veidojas kompleksais jons $AgCl_2^-$, un šī jona summārā stabilitātes konstante $K_{stab} = 1,80 \cdot 10^5$, kas atbilst līdzsvara vienādojumam

$$K_{stab} = \frac{[AgCl_2^-]}{[Ag^+][Cl^-]^2}$$

Šādos apstākļos darbojas gan kompleksveidošanās, gan šķīdības līdzsvars, turklāt kopējā sudraba hlorīda šķīdība ir vienāda ar jonu Ag^+ un $AgCl_2^-$ koncentrāciju summu.

- Aprēķiniet sudraba hlorīda šķīdību piesātinātā NaCl šķīdumā ($mol L^{-1}$ un $mg L^{-1}$), ņemot vērā kompleksveidošanās līdzsvaru. Arī šādos apstākļos Cl^- jonu koncentrācija ir vienāda ar NaCl koncentrāciju!

Cits variants sudraba hlorīda šķīdības izmainīšanai ir amonjaka šķīduma pievienošana. Amonjaka klātienē veidojas kompleksais jons $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, un šī jona summārā stabilitātes konstante $K_{\text{stab}} = 1,60 \cdot 10^7$, kas atbilst līdzsvara vienādojumam

$$K_{\text{stab}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

Ja pievienotā amonjaka koncentrācija ir liela, var pieņemt, ka NH_3 koncentrācija kompleksveidošanās procesā neizmainās. Kopējā sudraba hlorīda šķīdība ir vienāda ar jonu Ag^+ un $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ koncentrāciju summu.

6. Aprēķiniet sudraba hlorīda šķīdību 25% amonjaka šķīdumā (mol L^{-1} un mg L^{-1}), ņemot vērā kompleksveidošanās līdzsvaru. 25% amonjaka šķīduma blīvums ir $0,907 \text{ g mL}^{-1}$.

7. uzdevums

Dzīvības pirmsākumi

22 punkti

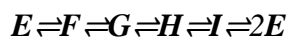
Formozes reakcija jeb Butļerova reakcija ir labi izpētīts ķīmiskais process, kas varētu būt viens no dzīvības rašanas cēloņiem. Formozes reakcijā no formaldehīda ūdens šķīdumā bāziskos apstākļos veidojas $\text{C}_3\text{-C}_7$ cukuri, kā arī milzīgs skaits citu produktu.

Vispirms apskatīsim Formozes reakcijas blakusreakciju – *Cannizzaro* reakciju, kurā reaģējot divām formaldehīda molekulām veidojas divi dažādi tā disproporcionēšanas produkti **A** un **B** (vispārīgi *Cannizzaro* reakcija ir jebkura aldehīda disproporcionēšanās reakcija). Koncentrētā sērskābē **A** reaģē ar **B**, veidojot savienojumu **C** ar spēcīgu smaku un ūdeni. **B** ir stipra skābe; **A**, nokļūstot cilvēka organismā, pārvēršas par formaldehīdu.

1. Uzraksties savienojumu **A**, **B** un **C** nosaukumus pēc IUPAC nomenklatūras!

Formozes reakcijas mehānisma pirmā stadija ir cita, ļoti lēna reakcija starp divām formaldehīda molekulām, kurā veidojas produkts **E**. **E** molekulā ir divas dažādas skābekli saturošas funkcionālās grupas, skābekļa masas daļa **E** ir 53,33%.

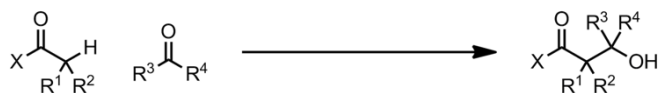
Formozes reakcijai ir 30 sekundes ilgs iniciācijas periods, kad šķīdums izskatās bezkrāsains, pēc kura reakcijas maisījums ātri kļūst brūns un viss atlikušais formaldehīds izreaģē nākošo 30 sekunžu laikā. To var izskaidrot ar nākamajā rindā doto reakciju shēmu.



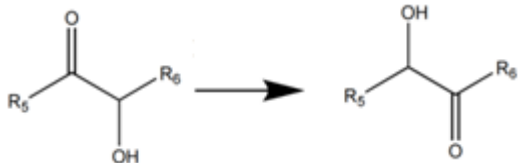
Par reakcijām $E \rightleftharpoons F \rightleftharpoons G \rightleftharpoons H \rightleftharpoons I \rightleftharpoons 2E$ ir zināms, ka:

- Divas no šīm reakcijām ir aldola pievienošanas reakcijas, divas atbilst aciloina tautomerizācijas reakcijai, un solis $I \rightleftharpoons 2E$ ir retro-aldola pievienošanas reakcija (aldola pievienošanas reakcijas pretreakcija). Šo reakciju shēmas ir dotas apakšā.
- Nevienam starpproduktam nereaģē ar citiem starpproduktiem;
- Nevienā no savienojumiem **E** - **I** nav oglekļa atomu, kuri ir saistīti ar trim vai četriem citiem oglekļa atomiem.

Aldola pievienošanas (*aldol addition*) reakcijas shēma:



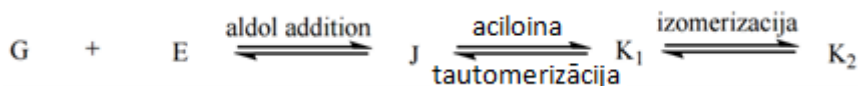
Aciloina tautomerizācijas reakcijas shēma:



kur X un R₁-R₆ var būt gandrīz **jebkurš** reālajā dzīvē eksistējošs aizvietotājs, piem., H, Metil-, Etil-, Izopropil-, aril- utt.

2. Attēlojiet savienojumu **E – I** struktūrformulas.

Apskatīsim C₅ ogļhidrātu veidošanos Formozes reakcijā:



- **J**, **K₁** un **K₂** arī **nav** tādu oglekļa atomu, kuri ir saistīti ar trim vai četriem citiem oglekļa atomiem.
- **K₁** un **K₂** ir izomēri. **K₂** ir pieclocēkļu skābekli saturošs cikls. **K₂** visi oglekļa atomi ir sp³ hibridizēti.
- No savienojumiem **J**, **K₁** un **K₂** tikai **K₁** ir aldehīds.
- **K₂** ir 5 hidroksilgrupas.

3. Attēlojiet savienojumu **J**, **K₁** un **K₂** struktūrformulas.

K₁ un **K₂** katrs ogleklis ar 4 dažādiem aizvietotājiem var būt R vai S konfigurācijā. Savienojumi, kuriem vismaz viena oglekļa atoma konfigurācija atšķiras, ir stereoizomēri.

4. Cik stereoizomēru var veidot **K₁** un cik **K₂**?
5. Kāpēc Formozes reakcija pēc ilga iniciēšanas perioda notiek tik strauji?

Var iedomāties, ka secīgas aldola pievienošanās un aciloina tautomerizācijas reakcijas var izveidot bezgalīgi garu oglekļa ķēdi.

6. Kura *vārda reakcija* var pārtraukt ķēdes augšanu?