



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

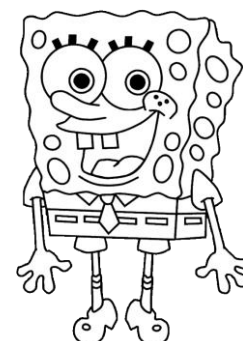
1. uzdevums

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).

- Nosakiet kvadrātskābes empīrisko formulu un molekulformulu, ja zināms, ka tās molmasa ir lielāka nekā etiķskābei, bet mazāka nekā benzoskābei.



$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,1580}{18,02} = 0,008768 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}) = 2 n(\text{H}_2\text{O}) = 0,01754 \text{ mol}$$

0,5 punkti

$$m(\text{H}) = n(\text{H}) \cdot A(\text{H}) = 0,01754 \cdot 1,01 = 0,01771 \text{ g}$$

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \text{ kPa} \cdot 0,8693 \text{ L}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} = 0,03507 \text{ mol}$$

0,5 punkti

$$m(\text{C}) = n(\text{C}) \cdot A(\text{C}) = 0,03507 \cdot 12,01 = 0,4212 \text{ g}$$

$$m(\text{O}) = 1,000 - 0,4212 - 0,01771 = 0,5611 \text{ g}$$

$$n(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{0,5611}{16,00} = 0,03507 \text{ mol}$$

$$\text{Tātad } n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 2 : 1 : 2$$

1 punkts

Līdz ar to kvadrātskābes empīriskā formula ir C_2HO_2 . Šādas formulvienības molmasa ir $57,03 \text{ g mol}^{-1}$, un formulvienības $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ molmasa ir $114,06 \text{ g mol}^{-1}$.

Tā kā etiķskābes molmasa ir $60,05 \text{ g mol}^{-1}$, bet benzoskābes $122,12 \text{ g mol}^{-1}$, varam secināt, ka kvadrātskābes molekulformula ir **$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$** .

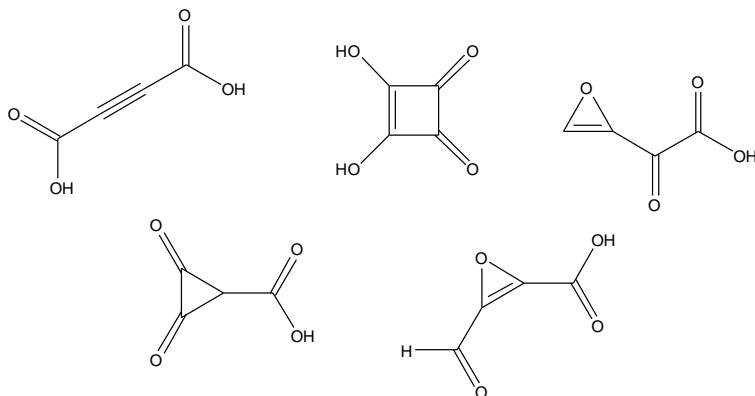
1 punkts

- Uzzīmējiet četras iespējamās šī savienojuma struktūrformulas. Balstoties uz vielas nosaukumu, kā arī faktu, ka šī **nav** karbonskābe, atzīmējiet, kura no struktūrformulām atbilst kvadrātskābei.

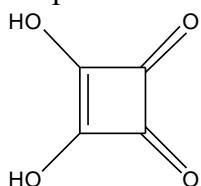
Tā kā kvadrātskābē ir tikai 2 H atomi, bet 4 O atomi, tās struktūrā iespējamās divas karboksilgrupas (šādā gadījumā pārējā struktūra veidota tikai no 2 C atomiem), kas iespējams tikai butīndiskābē. Arī citos variantos struktūras iespējams veidot vai nu izmantojot vienu

karboksilgrupu, vai OH grupas, taču šādu nelielu H satomu skaitu iespējams sasniegt tikai cikliskās nepiesātinātās struktūrās.

Korektas struktūras varētu būt šādas:



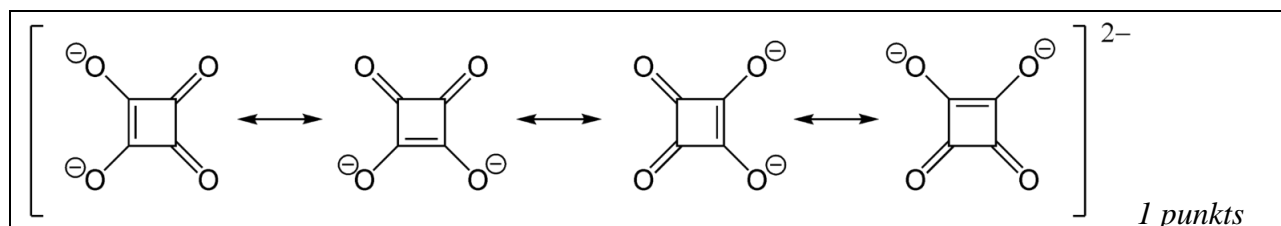
Un pati kvadrātskābe ir:



Par pareizu kvadrātskābes struktūrformulu 1,5 punkti

Par katru pareizu kvadrātskābes izomēra struktūrformulu 1,5 punkti (max 4,5 punkti)

3. Uzzīmējiet visas rezonanses struktūrformulas anjonam, kas tiek iegūts, kvadrātskābei reaģējot ar nātrija hidroksīdu pārākumā.



4. Paskaidrojiet, kādēļ kvadrātskābe ir ļoti stipra organiskā skābe ($pK_{a,1} = 1,50$)!

Jo tās anjonu stabilizē rezonanses struktūras.

0,5 punkti

5. Vai kvadrātskābe ir aromātiska? Pamatojiet!

Jā, jo cikls ir planārs, tajā visi oglekļa atomi ir sp^2 hibridizācijā, tiem ir p orbitāle perpendikulāri cika plaknei, un ciklā ir divi elektroni, kas atbilst $4n + 2$ likumam ar n vērtību 0.

1,5 punkti

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.

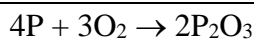
A reakcijā ar ūdeņradi tiek iegūta bezkrāsaina toksiska gāze **G**. Atšķirībā no periodiskajā sistēmā augstāk esoša elementa veidotā analogā savienojuma, **G** reaģē tikai ar ļoti stiprām skābēm, un pat ar sālsskābi iegūtais savienojums **H** sadalās jau $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ar jodūdeņradi tiek iegūts stabilāks savienojums **I**, kura hidrolīzē veidojas **G**. Cits **I** iegūšanas ceļš ir sākotnēji **A₂** modifikācijas reakcijā ar jodu iegūt savienojumu **J**, tad to karsējot iegūt citu bināru savienojumu **K** (reakcijā izdalās jods), kuram reaģējot ar **A₁** 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.

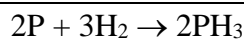
A = P (fosfors)**B** = P_2O_3 **C** = P_2O_5 **D** = PCl_3 **E** = PCl_5 **F** = POCl_3 **G** = PH_3 **H** = PH_4Cl **I** = PH_4I **J** = PI_3 **K** = P_2I_4 **L** = H_3PO_4

12 x 0,5 punkti

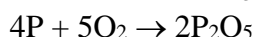
2. Uzrakstīt aprakstīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus.



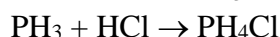
0,25 punkti



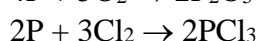
0,25 punkti



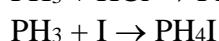
0,25 punkti



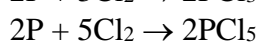
0,25 punkti



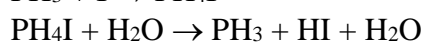
0,25 punkti



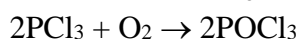
0,25 punkti



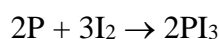
0,25 punkti



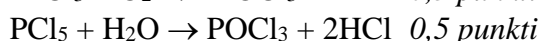
0,5 punkti



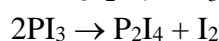
0,5 punkti



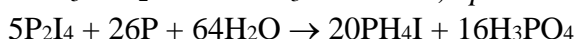
0,25 punkti



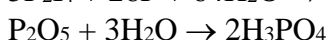
0,5 punkti



0,5 punkti



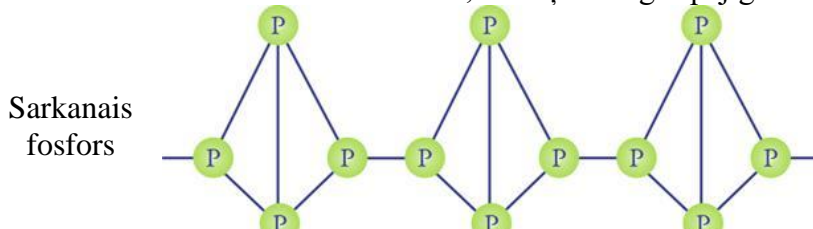
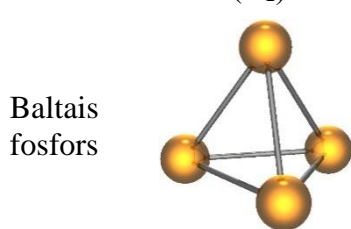
1,5 punkti



0,5 punkti

3. Pēc iespējas skaidrāk (bet lakoniskāk) aprakstīt, kā uzbūves un reaģētspējas ziņā atšķiras **A₁** un **A₂**.

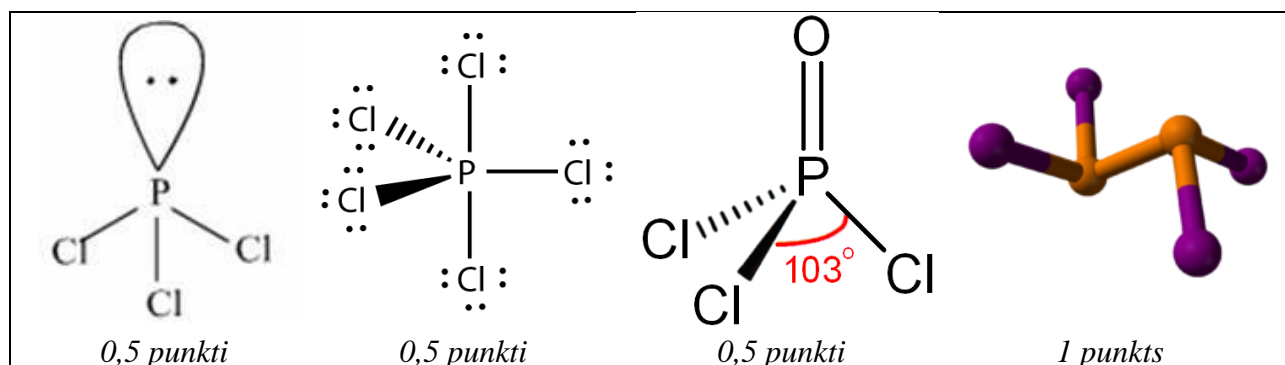
Baltais fosfors **P₄** (**A₁**) sastāv no tetradriski izkārtotiem 4 P atomiem, un ir ļoti reaģētspējīgs.



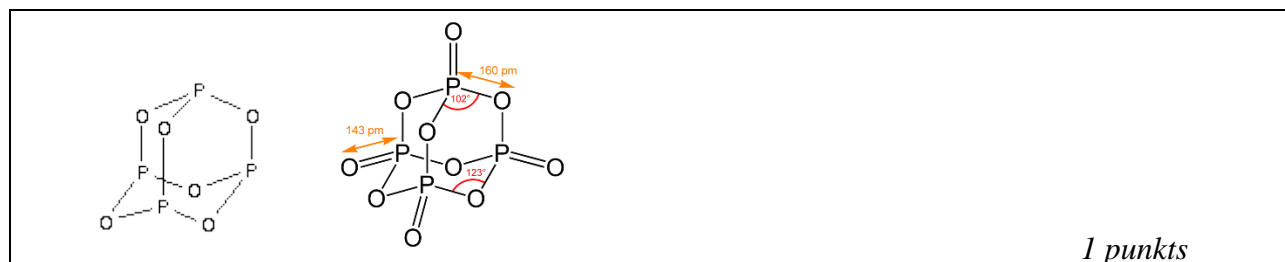
Sarkanajam fosforam (**A₂**) ir polimērveida struktūra (ko var uzskatīt par polimerizējušos **P₄**), un tas reaģētspējas ziņā ir inertāks un līdz ar to stabilāks.

1,5 punkti

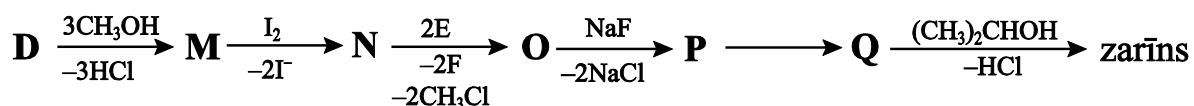
4. Uzzīmējiet **D**, **E**, **F** un **K** Luisa struktūras, pēc iespējas korektāk attēlojot to telpisko uzbūvi.



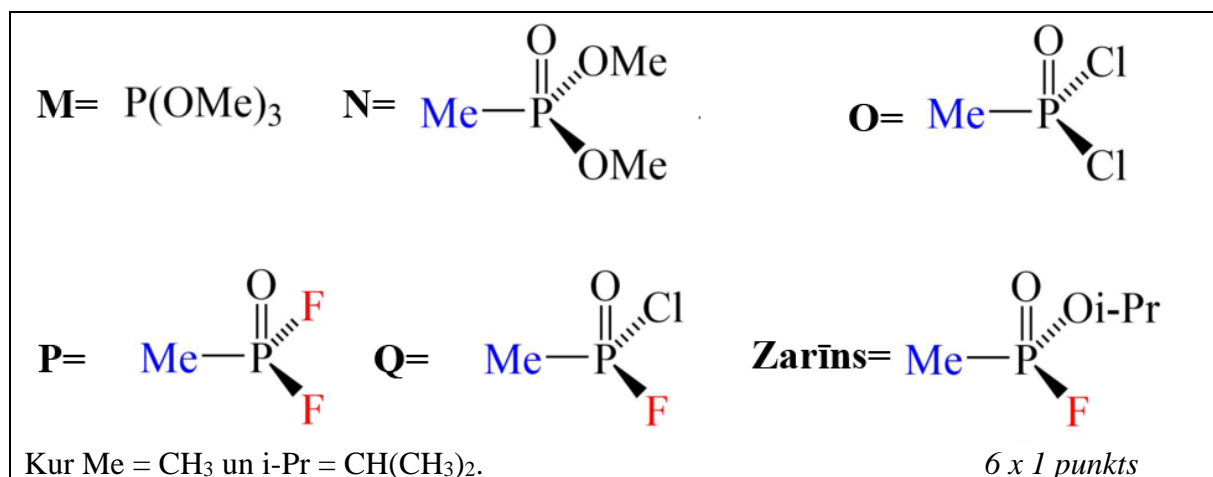
5. Pēc iespējas skaidrāk un korektāk attēlojiet oksīdu **B** un **C** telpisko uzbūvi.



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 (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 $\text{A}-\text{CH}_3$ 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 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 ($\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ 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

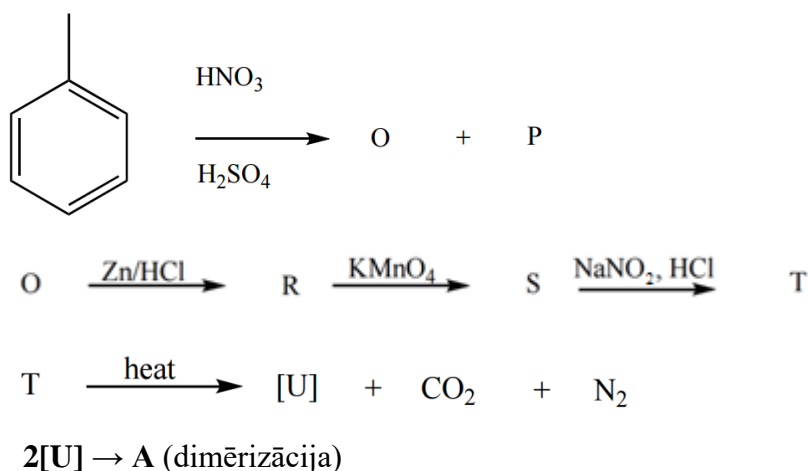
Dīvainās dimerizācijas produkts

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:

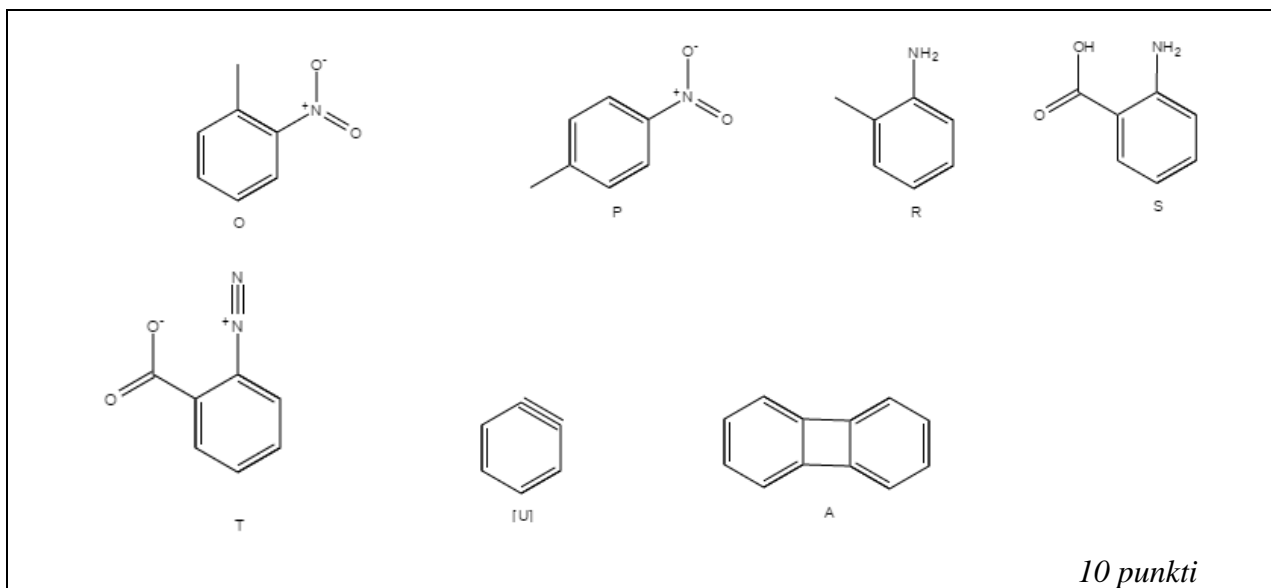


*ar „heat” apzīmēta karsēšana.

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 H₂. 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?

Izdalās divas gāzveida vielas – ogļskābā gāze un slāpeklis, kas aiziet no sistēmas un nevar iesaistīties pretreakcijā.

1 punkts

3. Kāpēc reakcijā ar toluolu **O** veidosies pārākumā?

Toluola molekulā ir divas orto pozīcijas un tikai viena para pozīcija, tāpēc, pieņemot, ka aizvietošana katrā orto un para pozīcijā notiek ar vienādu varbūtību, iegūstam, ka para produkta būs divreiz mazāk, nekā orto produkta.

1,5 punkti

4. Kas ir galvenais savienojuma **U** nestabilitātes cēlonis?

sp hibridizētam ogleklim un abiem tā aizvietotājiem jāatrodas uz vienas taisnes. No savienojuma [**U**] struktūrformulas ir redzams, ka tas nav iespējams. Tāpēc saišu leņķi pie *sp* oglekļiem ir „nepareizi”, kas destabilizē molekulu.

1,5 punkti

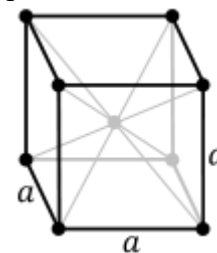
4. uzdevums

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)!

Tā kā elementāršūna ir kubs, tās tilpums ir:
 $V = a^3 = (303 \cdot 10^{-12} \text{ m})^3 = (303 \cdot 10^{-10} \text{ cm})^3 = 2,78 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ 0,5 punkti

2. Aprēķināt **X** atommasu un noteikt, kas ir metāls **X**! *Padoms: katrā kuba virsotnē atrodas 1/8 no atoma.*

Varam aprēķināt, ka elementāršūnā atrodas $1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2$ atomi.
 Līdz ar to elementāršūnas blīvums ir vienāds ar:

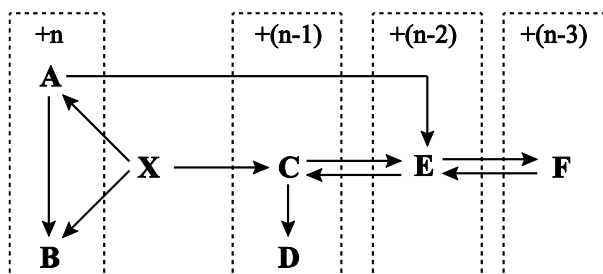
$$d = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot A}{V} = \frac{N \cdot A}{V \cdot N_A}$$

Tātad **X** atommasa ir :

$$A = \frac{d \cdot V \cdot N_A}{N} = \frac{6,08 \cdot 2,78 \cdot 10^{-23} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{2} = 50,89 \text{ g mol}^{-1}$$

Tātad **X** = vanādijs **V**. 2,5 punkti

X ir stabilas 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** oksoanjonu 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%.



3. Nosakiet, kas ir metāls **X** (ja nenoteicāt to jau iepriekš) un savienojumi **A** – **F**.

No apraksta varam noteikt, ka **C**, **E** un **F** ir **X** hlorīdi, un zinot ka **C** pārvērtībā par **E** molmasa samazinās par 18,4%, varam atrast, ka **C** molmasa ir:

$$M(C) = \frac{M(Cl)}{\Delta M_{rel}} = \frac{35,45}{0,184} = 192,7 \text{ g mol}^{-1}$$

Tātad **X** molmasu savienojumā XCl_y , varam noteikt kā:

$$M(X) = 192,7 - y \cdot M(Cl)$$

Pārbaudot dažādas y vērtības, varam atrast, ka vienīgā uzdevuma nosacījumiem atbilstošā vērtība ir $y = 4$, kad $M(X) = 50,9 \text{ g mol}^{-1}$, un metāls ir vanādijs **V**.

1 punkts par aprēķinu un $X =$

*V, ja vanādijs nebija aprēķināts iepriekš. Ja bija, tad punkti par šo **netiek** piešķirti.*

No tā uzreiz varam secināt, ka:

C = VCl_4 *1 punkts*

D = $VOCl_2$ *1 punkts*

E = VCl_3 *0,5 punkti*

F = VCl_2 *0,5 punkti*

Kā arī nonākt pie tā, ka:

A = V_2O_5 *0,5 punkti*

B = $NaVO_3$ *1 punkts*

4. Uzrakstīt visu aprakstīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus!

$4V + 5O_2 \rightarrow 2V_2O_5$ *0,5 punkti*

$V_2O_5 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaVO_3 + CO_2$ *0,5 punkti*

$4V + 4NaOH + 5O_2 \rightarrow 4NaVO_3 + 2H_2O$ *1 punkts*

$3V + 12HCl + 4HNO_3 \rightarrow 3VCl_4 + 4NO + 8H_2O$ *1 punkts*

$VCl_4 + H_2O \rightarrow VOCl_2 + 2HCl$ *0,5 punkti*

$2VCl_4 \rightarrow 2VCl_3 + Cl_2$ *0,5 punkti*

$V_2O_5 + 10HCl \xrightarrow{\text{elektrol.}} 2VCl_3 + 2Cl_2 + 5H_2O$ *1 punkts*

$2VCl_3 \rightarrow VCl_4 + VCl_2$ *0,5 punkti*

$2VCl_3 \rightarrow 2VCl_2 + Cl_2$ *0,5 punkti*

$2VCl_2 + 2HCl \rightarrow 2VCl_3 + H_2$ *0,5 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 **tītāns** (Mg nav zināmi vēl citi oksīdi, un Mo šāds oksīds neeksistē). 2 punkti

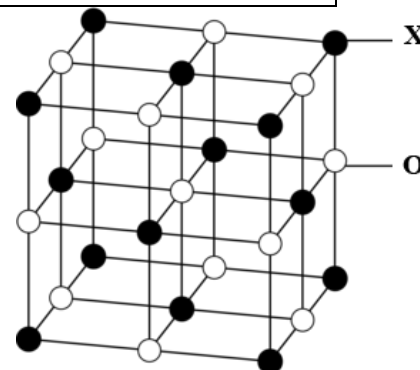
Tātad: 3 x 0,5 punkti

A = TiO₂
B = Ti₂O₃
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 $+4 > q > +2$)

2. Uzrakstīt aprakstīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus.

$Ti + O_2 \rightarrow TiO_2$	0,5 punkti
$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 2H_2$	0,5 punkti
$3TiO_2 + Ti \rightarrow 2Ti_2O_3$	0,25 punkti
$TiO_2 + Ti \rightarrow 2TiO$	0,25 punkti

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.



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

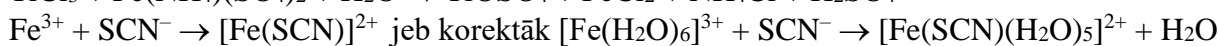
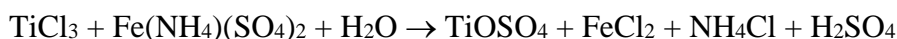
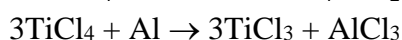
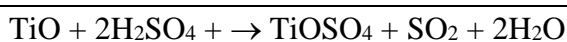
Tātad pieraksta veidā XO_y *y* vērtība ir:

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

Un šī oksīda formula ir **TiO_{0,88}**.

3 punkti

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



5 x 1 punkts

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 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) šķīdumam. Šajā reakcijā sērs savu oksidēšanās pakāpi nemaina. Oksīdā **B** elementu masas attiecība ir 6,74 : 1.

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

A = Ag_2O		
B = AgO	(107,87 : 16,00 = 6,74)	
C = AgOH		3 x 0,5 punkti
$\text{AgNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{AgOH}\downarrow + \text{NaNO}_3$		0,25 punkti
$2\text{AgOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$		0,25 punkti
$2\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AgO} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaNO}_3$		2 punkti

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

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

Sudraba atomā ir 47 elektroni, līdz ar to tā jonā ar oksidēšanās pakāpi +2 būs nesapārots elektrons un tas būs paramagnētisks. Tātad šo oksīdu veido sudraba joni ar nepāra oksidēšanās pakāpēm. Tā kā struktūrā ir divi atšķirīgi koordinācijas veidi attiecīgā 1:1, šis ir sudraba (I,III) oksīds: $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ jeb $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Ag}_2\text{O}_3$. *1 punkts par atbildi + 1 punkts par pamatojumu*

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

3. 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!

$C = [\text{Ag}^+]$
$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ un piesātinātā sudraba hlorīda šķīdumā abu jonu koncentrācija ir vienāda $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$, tādēļ $K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2$
$C = [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
$\gamma = C \cdot M = 1,33 \cdot 10^{-5} \cdot 143,32 = 0,00191 \text{ g L}^{-1} = 1,91 \text{ mg L}^{-1}$
<i>2 punkti</i>

4. 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 $1,20 \text{ g mL}^{-1}$.

Izšķīdinot 100 g H_2O 36,0 g NaCl , iegūstam 136,0 g šķīduma, kurā NaCl daudzums ir:

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{m}{M} = \frac{36,0}{58,44} = 0,616 \text{ mol}$$

Šī šķīduma tilpums ir $V = \frac{m}{d} = \frac{136,0}{1,20} = 113 \text{ mL} = 0,113 \text{ L}$, un līdz ar to koncentrācija ir:

$$C_{NaCl} = \frac{n}{V} = \frac{0,616}{0,113} = 5,45 \text{ M}$$

1 punkts

Tā kā šādos apstākļos hlorīdjonu koncentrāciju nosaka NaCl koncentrācija, un sudraba hlorīda šķīdība būs vienāda ar sudraba jonu koncentrāciju, tad:

$$C = [Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} = \frac{1,77 \cdot 10^{-10}}{5,45} = 3,25 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

2 punkti

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.

5. 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!

Varam izteikt, ka:

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

Tā kā $[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}$, iegūstam:

$$[AgCl_2^-] = K_{stab}K_{sp}[Cl^-] = 1,80 \cdot 10^5 \cdot 1,77 \cdot 10^{-10} \cdot 5,45 = 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Varam atrast arī sudraba jonu koncentrāciju:

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} = \frac{1,77 \cdot 10^{-10}}{5,45} = 3,25 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

Un līdz ar to:

$$C = [Ag^+] + [AgCl_2^-] = 3,25 \cdot 10^{-11} + 1,74 \cdot 10^{-4} = 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\gamma = C \cdot M = 1,74 \cdot 10^{-4} \cdot 143,32 = 0,0249 \text{ g L}^{-1} = 24,9 \text{ mg L}^{-1}$$

3 punkti

Cits variants sudraba hlorīda šķīdības izmainīšanai ir amonjaka šķīduma pievienošana. Amonjaka klātienē veidojas kompleksais jons $Ag(NH_3)_2^+$, un šī jona summārā stabilitātes konstante $K_{stab} = 1,60 \cdot 10^7$, kas atbilst līdzsvara vienādojumam

$$K_{stab} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

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 $Ag(NH_3)_2^+$ 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 $0,907 \text{ g mL}^{-1}$.

100 g 25% NH_3 šķīdumā amonjaka daudzums ir:

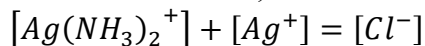
$$n_{NH_3} = \frac{m}{M} = \frac{25,0}{17,03} = 1,468 \text{ mol}$$

Šī šķīduma tilpums ir $V = \frac{m}{d} = \frac{100,0}{0,907} = 110,3 \text{ mL} = 0,1103 \text{ L}$, un līdz ar to koncentrācija ir:

$$C_{NH_3} = \frac{n}{V} = \frac{1,468}{0,1103} = 13,31 \text{ M}$$

1 punkts

Šādā šķīdumā spēkā ir līdzsvāri $[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}$ kā arī $\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = K_{stab}$, turklāt papildus tam izšķīdušā sudraba un hlora daudzums ir vienāds, līdz ar ko:



Tātad varam tālāk iegūt:

$$[Ag(NH_3)_2^+] = K_{stab}[Ag^+][NH_3]^2$$

un:

$$[Cl^-] = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]}$$

Apvienojot uzrakstītos vienādojumus, iegūstam:

$$K_{stab}[Ag^+][NH_3]^2 + [Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]}$$

$$[Ag^+](K_{stab}[NH_3]^2 + 1) = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]}$$

$$[Ag^+]^2(K_{stab}[NH_3]^2 + 1) = K_{sp}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{(K_{stab}[NH_3]^2 + 1)}} = \sqrt{\frac{1,77 \cdot 10^{-10}}{1,60 \cdot 10^7 \cdot 13,31^2 + 1}} = \sqrt{6,244 \cdot 10^{-20}} = 2,50 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] = K_{stab}[Ag^+][NH_3]^2 = 1,60 \cdot 10^7 \cdot 2,50 \cdot 10^{-10} \cdot 13,31^2 = 0,709 \text{ M}$$

$$C = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = 2,50 \cdot 10^{-10} + 0,709 = \mathbf{0,709 \text{ M}}$$

$$\gamma = C \cdot M = 0,709 \cdot 143,32 = \mathbf{102 \text{ g L}^{-1}}$$

4 punkti

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 C₃-C₇ cukuri, kā arī milzīgs skaits citu produktu.

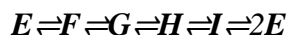
Vispirms apskatīsim Formozes reakcijas blakusreakciju – *Cannizzaro* reakciju, kurā reaģējot divām formaldehīda molekulām veidojas divi dažādi tā disproporcionēšanas produkti **A** un **B** (vispārīgi *Cannizzaro* reakcija ir jebkura aldehīda disproporcionēšanās reakcija). Koncentrētā sērskābē **A** 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!

A = metanols, B = metānskābe, C = metilmetanoāts	<i>3 punkti</i>
---	-----------------

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%.

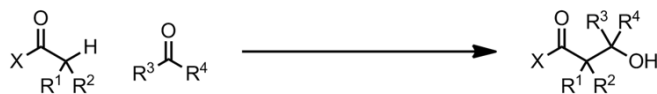
Formozes reakcijai ir 30 sekundes ilgs iniciācijas periods, kad šķīdums izskatās bezkrāsains, pēc kura reakcijas maisījums ātri kļūst brūns un viss atlikušais formaldehīds izreaģē nākošo 30 sekunžu laikā. To var izskaidrot ar nākamajā rindā doto reakciju shēmu.



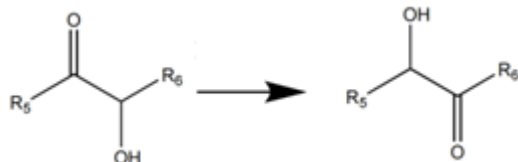
Par reakcijām $E \rightleftharpoons F \rightleftharpoons G \rightleftharpoons H \rightleftharpoons I \rightleftharpoons 2E$ ir zināms, ka:

- 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.
- Neviena starpprodukta 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:

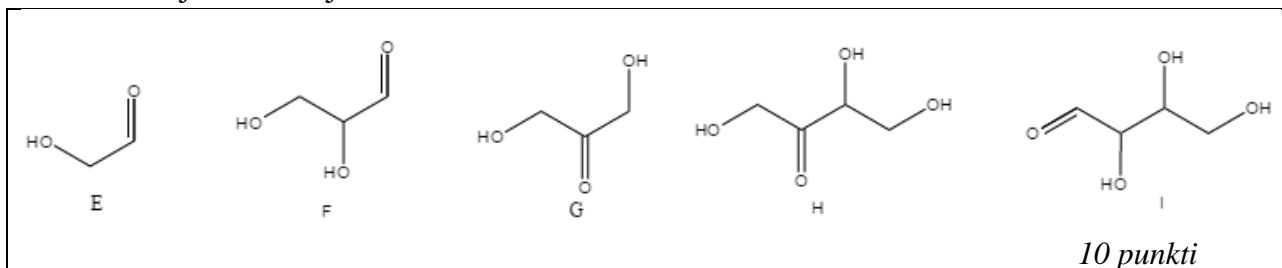


Aciloina tautomerizācijas reakcijas shēma:

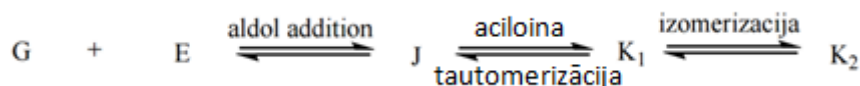


kur X un R₁-R₆ var būt gandrīz **jebkurš** reālajā dzīvē eksistējošs aizvietotājs, piem., H, Metil-, Etil-, Izopropil-, aril- utt.

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

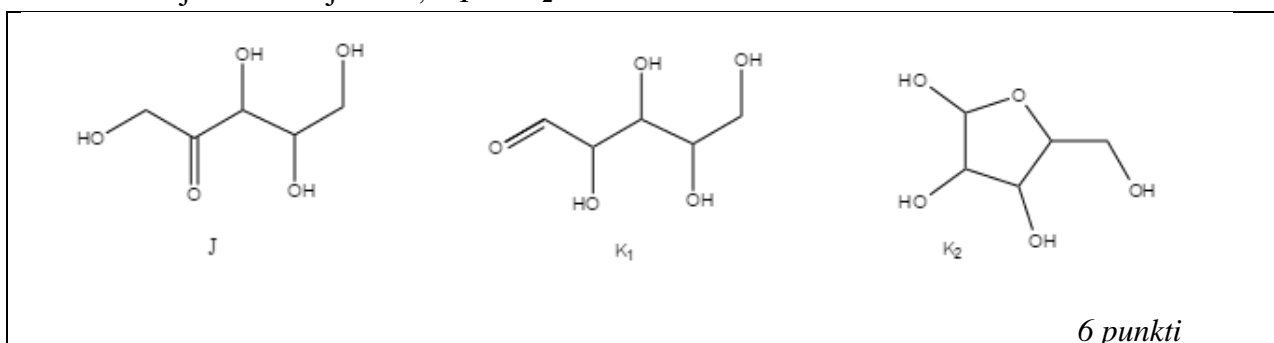


Apskatīsim C₅ ogļhidrātu veidošanos Formozes reakcijā:



- **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**?

K₁ – 8; **K₂** – 16

1 punkts

5. Kāpēc Formozes reakcija pēc ilga iniciēšanas perioda notiek tik strauji?

Ilgais iniciācijas laiks saistīts ar ļoti lēno reakciju $2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{E}$. Taču kad šī reakcijā ir izveidojusi saprātīgu daudzumu **E**, tās norise vairs nav nepieciešama, lai formozes reakcija turpinātos, jo viena **E** reaģējot ar formaldehīdu var veidot divas **E** molekulas. *1 punkts*

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

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

Cannizzaro reakcija

1 punkts