



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**Ķīmijas valsts 58. olimpiāde****Teorētiskās kārtas uzdevumi un atbilžu lapas 9. klasei**

Skolēna vārds, uzvārds un skola:.....

1. uzdevums. Sārmzemju metāli, oksīdi, karbonāti... (26 punkti)

No 4 gramiem kalcija un 5 gramiem cita, nezināma sārmzemju metāla ieguva šo elementu karbonātus (katru atsevišķi), kurus pēc tam pārvērta par šo elementu oksīdiem. Izrādījās, ka iegūtā nezināmā metāla karbonāta masa ir mazāka par iegūto kalcija karbonāta masu, turpretī iegūtā nezināmā oksīda masa ir lielāka par iegūto kalcija oksīda masu.

Izmantojot aprēķinus, nosaki nezināmo sārmzemju metālu! (7 punkti)

$n(\text{Ca}) = 4/40 = 0,10 \text{ mol}$, tātad $n(\text{CaCO}_3) = 0,10 \text{ mol}$ un $m(\text{CaCO}_3) = 0,1 \cdot 100 = 10,00 \text{ g}$

līdzīgi izriet, ka

$n(\text{CaO}) = 0,10 \text{ mol}$ un $m(\text{CaO}) = 0,10 \cdot 56 = 5,60 \text{ g}$

Pieņemam, ka nezināmā sārmzemju metāla molmasa ir $X \text{ g/mol}$.

Iegūtā nezināmā karbonāta daudzums būs tāds pats kā metāla daudzums: $5/X \text{ mol}$

Iegūtā karbonāta masa būs: $(5/X) \cdot (X + 60) \text{ g}$, zināms, ka $(5/X) \cdot (X + 60) < 10,00$

tātad nezināmā sārmzemju metāla molmasa $X > 60 \text{ g/mol}$

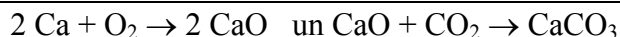
Iegūtā nezināmā oksīda daudzums būs tāds pats kā metāla daudzums: $5/X \text{ mol}$

Iegūtā oksīda masa būs: $(5/X) \cdot (X + 16) \text{ g}$, zināms, ka $(5/X) \cdot (X + 16) > 5,60$

tātad nezināmā sārmzemju metāla molmasa $X < 133 \text{ g/mol}$

No sārmzemju metāliem šiem nosacījumiem atbilst stroncijs Sr

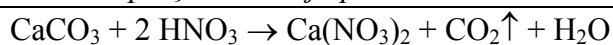
Uzraksti ķīmiskās reakcijas vienādojumu kalcija karbonāta iegūšanai no kalcija oksīda! Iespējams, ka tā iegūšana būs jāveic 2 stadijās! (2 punkti)



Iegūto kalcija karbonātu izšķīdināja slāpekļskābē, kuras koncentrācija bija 0,25 mol/L.

Uzraksti ķīmiskās reakcijas vienādojumu! (1 punkts)

Aprēķini reakcijā patērētās 0,25 mol/L slāpekļskābes tilpumu! (2 punkti)

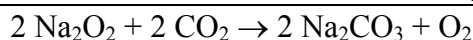


$n(\text{CaCO}_3) = 0,10 \text{ mol}$

$n(\text{HNO}_3) = 0,20 \text{ mol}$ $v(\text{HNO}_3) = 0,20/0,25 = 0,8 \text{ L}$

Šajā reakcijā (kalcijs karbonāts + slāpekļskābe) iegūtās gāzes reģenerācijai par skābekli var izmantot tās iedarbību ar sārmu metālu peroksīdiem, piem., Na₂O₂. Šajā reakcijā bez skābekļa rodas vēl tikai viens cits reakcijas produkts.

Uzraksti šīs ķīmiskās reakcijas vienādojumu! (3 punkti)



Šī reakcija ir oksidēšanās-reducēšanās reakcija.

Uzraksti ķīmiskā elementa simbolu, kurš šajā reakcijā ir oksidētājs! (1 punkts)

O

Uzraksti ķīmiskā elementa simbolu, kurš šajā reakcijā ir reducētājs! (1 punkts)

O

Arī iegūto nezināmā sārmzemju metāla karbonātu apstrādāja ar slāpekļskābes pārākumu, bet iegūto gāzveida vielu uztvēra 400 mL kālija hidroksīda šķīdumā, kura koncentrācija bija 0,20 mol/L.

Izmantojot aprēķinus, nosaki, kādi reakcijas produkti (neskaitot ūdeni) un cik daudz radās, iegūtajai gāzei reaģējot ar KOH šķīdumu! (9 punkti)

$$n(\text{SrCO}_3) = 5/88 = 0,0568 \text{ mol, tāpat } n(\text{CO}_2) = 0,0568 \text{ mol}$$

$$n(\text{KOH}) = 0,20 \cdot 0,400 = 0,0800 \text{ mol}$$

Tā kā KOH molārā attiecība pret CO₂ ir mazāka par 2, bet lielāka par 1, radīsies kālija hidroģēnkarbonāta un kālija karbonāta maisījums.

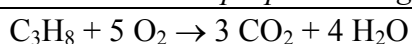
Varam pieņemt, ka procesā CO₂ + KOH → KHCO₃ izreaģēja visi 0,0568 mol CO₂ un radās 0,0568 moli KHCO₃, bet pāri palika 0,0800 – 0,0568 = 0,0232 moli KOH

Tālāk atbilstoši vienādojumam KHCO₃ + KOH → K₂CO₃ + H₂O izreaģēja pāri palikušie 0,0232 mol KOH ar tikpat lielu molu skaitu KHCO₃, rodoties **0,0232 moliem K₂CO₃** un palika neizreaģējoši 0,0568 – 0,0232 = **0,0336 moli KHCO₃**

2. uzdevums. Organiskie savienojumi deg (16 punkti)

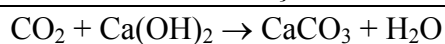
Ļoti raksturīga organisko savienojumu īpašība ir to spēja degt.

Uzraksti propāna sadegšanas reakcijas vienādojumu! (2 punkti)



Uzraksti vienādojumu ķīmiskajai reakcijai, kas notiek, ja propāna sadegšanas produktus izlaiž cauri Ca(OH)₂ suspensijai! (1 punkts)

Uzraksti šīs ķīmiskās reakcijas veidu! (1 punkts)



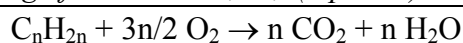
Apmaiņas/neitralizācijas

Piesātināto ogļūdeņražu sadegšanu var aprakstīt ar vispārīgu sadegšanas reakcijas vienādojumu (formulu): $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + (3n+1)/2 \text{O}_2 \rightarrow n \text{CO}_2 + (n+1) \text{H}_2\text{O}$

Paskaidro, kā šādā vienādojumā iegūst koeficientus vispārīgā veidā! (2 punkti)

2 punkti par jebkuru sakarīgu skaidrojumu

Uzraksti līdzīgu vispārīgo sadegšanas reakcijas vienādojumu ogļūdeņražiem, kuru vispārīgā formula ir C_nH_{2n}! (3 punkti)



Lai sadedzinātu 10 gramus kāda piesātināta ogļūdeņraža (tā vispārīgā formula ir C_nH_{2n+2}), bija nepieciešami 26,13 litri skābekļa (n.a.).

Nosaki sadedzinātā ogļūdeņraža ķīmisko formulu! (4 punkti)



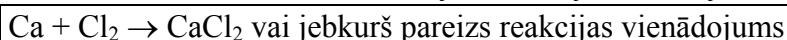
Aprēķini cik litri skābekļa nepieciešams, lai sadedzinātu 10 gramus ogļūdeņraža ar vispārīgo formulu C_nH_{2n} , kurš satur tikpat daudz oglekļa atomu kā iepriekšējā darbībā sadedzinātais piesātinātais ogļūdeņradis, kura formula bija $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$! (3 punkti)

24 litri

3. uzdevums. Kalcija hlorīds un kristālhidrāti (14 punkti)

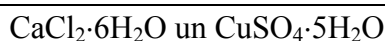
Kalcija hlorīds ir diezgan tipisks jonu tipa savienojumu pārstāvis.

Uzraksti ķīmiskās reakciju vienādojumu kalcija hlorīda ieguvei! (1 punkts)



Gan kalcija hlorīds, gan daudzi citi sāļi viegli veido savienojumus, kurus sauc par kristālhidrātiem.

Uzraksti divu dažādu kristālhidrātu ķīmiskās formulas! (1 punkts)



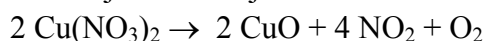
Kristālhidrātus veidojošie savienojumi parasti ļoti viegli piesaista ūdeni, šīs īpašības dēļ tos izmanto kā ūdens atņēmējvielas.

Aprēķini, cik gramu kalcija hlorīda vajadzīgs, lai saistītu 5 g ūdens, ja zināms, ka reakcijā veidojas $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$! (3 punkti)

$$n(\text{CaCl}_2) = 1/6 n(\text{H}_2\text{O}) = 5/(6 \cdot 18) = 0,046 \text{ mol}$$

$$m(\text{CaCl}_2) = 0,0463 \cdot 111 = 5,14 \text{ g}$$

Vara(II) nitrāts arī veido kristālhidrātu, tā formula ir $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Karsējot 5,00 g šī kristālhidrāta, ieguva 2,00 g sausā atlikuma. Tika noskaidrots, ka sausais atlikums nesatur vara(II) nitrāta kristālhidrātu. Zināms, arī tas, ka karsējot $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, tas sadalās atbilstoši ķīmiskās reakcijas vienādojumam:



Aprēķini sausā atlikuma sastāvu! (9 punkti)

$$n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 5/296 = 0,0169 \text{ mol}$$

$$n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,0169 \text{ mol}$$

$$m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,0169 \cdot 188 = 3,176 \text{ g}$$

$$\Delta m = 3,176 - 2,00 = 1,176 \text{ g}$$

Sadaloties 2 moliem $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ masa zudumi būtu 216 g ($4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$)

Sadaloties x moliem $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ masa zudumi bija 1,176 g

Atrod, ka $x = 0,0109 \text{ mol}$, t.i. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, kas sadalījās

Sausais atlikums satur $3,176 - 0,0109 \cdot 188 = 1,13 \text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2$ un $2 - 1,13 = 0,87 \text{ g CuO}$

4. uzdevums. Dzeltenīgā mistērija (14 punkti)

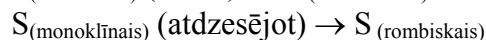
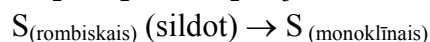
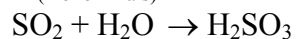
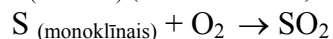
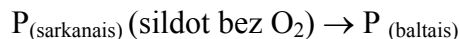
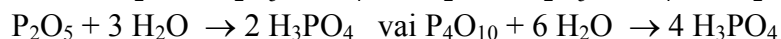
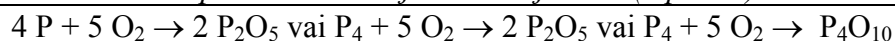
Sadedzinot dzeltenīgu vienkāršu vielu A, radās viela B. Tā reaģē ar ūdeni, veidojot šķīdumu, kas satur vielu C, indikatori šķīdumā uzrāda skābu vidi. Vielu B var iegūt arī sadedzinot vienkāršu vielu D. Lai vielu D pārvērstu vielā A, to karsē bez gaisa skābekļa klātienē. Vielas A pārvēršana vielā D ir sarežģītāka.

Līdzīgā eksperimentā sadedzinot dzeltenu vienkāršu vielu A^1 , radās viela B^1 . Tā reaģē ar ūdeni, veidojot šķīdumu, kas satur vielu C^1 , indikatori šķīdumā uzrāda skābu vidi. Vielu B^1 var iegūt arī sadedzinot vienkāršu vielu D^1 . Lai vielu D^1 pārvērstu vielā A^1 , to karsē (silda) gaisā noteiktā temperatūrā. Vielas A^1 pārvēršanās vielā D^1 notiek, lēni atdzesējot iepriekš iegūto vielu A^1 .

Nosaki, kas varētu būt vielas A, B, C un D, kā arī A^1 , B^1 , C^1 un D^1 ! Atbilde pamato ar spriedumiem! (8 punkti)

A – baltais fosfors (īstenībā tas ir nedaudz dzeltenīgs)
 B – P_2O_5 vai P_4O_{10}
 C – H_3PO_4
 D – sarkanais fosfors
 A^1 – monoklīnais sērs
 B^1 – SO_2
 C^1 – H_2SO_3
 D^1 – rombiskais sērs

Uzraksti aprakstīto reakciju vienādojumus! (6 punkti)





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

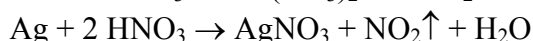
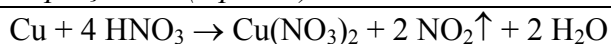
Nacionāla un starptautiska mēroga pasākumu īstenošana izglītojamo talantu attīstībai**Ķīmijas valsts 58. olimpiāde****Teorētiskās kārtas uzdevumi un atbilžu lapas 10. klasei**

Skolēna vārds, uzvārds un skola:.....

1. uzdevums. Vara rati, gari, plati... (20 punkti)

Izšķīdinot koncentrētā slāpekļskābē 20,17 g vara un sudraba skaidiņu maisījumu, novēroja brūnas gāzes izdalīšanos. Nosverot iegūto šķīdumu, izrādījās, ka šķīduma masa ir tik pat liela kā reakcijai izmantotās koncentrētās slāpekļskābes šķīduma masa.

Uzraksti ķīmisko reakciju vienādojumus vara un sudraba reakcijām ar koncentrētu slāpekļskābi! (2 punkti)



Aprēķini iegūtās brūnās gāzes daudzumu un tilpumu (n.a.)! (1 punkts)

$$n(\text{NO}_2) = 20,17/46 = 0,4385 \text{ mol}$$

$$v(\text{NO}_2) = 0,4385 \cdot 22,4 = 9,82 \text{ L}$$

Aprēķini vara un sudraba masas daļas (izteiktas %) to maisījumā! (3 punkti)

Apzīmējot ar x Cu daudzumu, bet ar y – Ag daudzumu, sastāda un atrisina vienādojumu sistēmu:

$$64x + 108y = 20,17$$

$$2x + y = 0,4385$$

Iegūst, ka x = 0,1789 mol Cu, y = 0,0807 mol Ag,

tātad m(Cu) = 11,45 g un m(Ag) = 8,72 g, jeb 56,77 % Cu un 43,23 % Ag

Aprēķini iegūtā vara(II) nitrāta masu! (1 punkts)

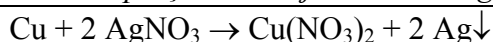
$$n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{Cu}) = 0,1789 \text{ mol}$$

$$m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,1789 \cdot 188 = 33,63 \text{ g}$$

Iegūtajam vara(II) nitrāta un sudraba nitrāta šķīdumam pievienoja vara skaidiņas pārākumā.

Uzraksti notiekošās ķīmiskās reakcijas vienādojumu! (1 punkts)

Aprēķini reakcijā radušos nogulšņu masu! (1 punkts)



$$n(\text{Ag}) = n(\text{AgNO}_3) = 0,0807 \text{ mol} \quad m(\text{Ag}) = 8,72 \text{ g}$$

Zemes garozā sudrabs ir gan tīrradņa, gan ķīmisko savienojumu formā. Viens no sudraba saturošiem minerāliem ir sudraba spīde. Tā sastāv no diviem ķīmiskajiem elementiem – metāla un nemetāla, sudraba masas daļa tajā ir 87,10 %.

Aprēķini sudraba spīdes ķīmisko formulu! (2 punkti)

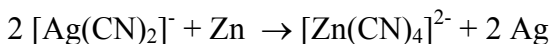
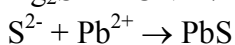
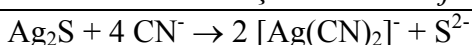
Apzīmēsim nezināmo elementu ar X.

$$n(\text{Ag}) : n(\text{X}) = 87,10/108 : 12,9/M(\text{X}) = 0,8064 : 12,9/M(\text{X})$$

Zinot, ka Ag stabila oksidēšanas pakāpe ir tikai +1, iespējamās formulas ir AgX; Ag₂X; Ag₃X; Ag₄X. Aprēķina, ja formula būtu AgX, tad M(X) = 16,00, taču AgO nebūs stabils, ja formula būtu Ag₂X, tad M(X) = 32,00, ķīmiskais elements sērs der, minerāla formula būs Ag₂S.

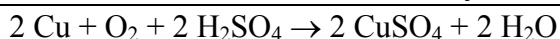
Lai no šī minerāla iegūtu sudrabu, to vispirms šķīdina ļoti atšķaidītā nātrija cianīda NaCN šķīdumā. Reakcijās rodas kompleksais savienojums – nātrija dicianoargentāts un vēl viens reakcijas produkts. Lai reakcijas līdzsvaru nobīdītu vēlamajā virzienā, otrā produkta anjona saistīšanai pievieno šķīstošu svina(II) sāli, rodas melnas nogulsnes. No iegūtā kompleksā savienojuma sudrabu izgulsnē, pievienojot pulverveida cinku, cinks pāriet šķīdumā nātrija tetracianocinkāta veidā.

Uzraksti šo ķīmisko reakciju saīsinātos jonu vienādojumus! (3 punkti)



Zināmākais vara savienojums ir vara(II) sulfāts. Rūpniecībā to iegūst, šķīdinot varu karstā atšķaidītā sērskābē gaisa skābekļa klātienē.

Uzraksti šo ķīmiskās reakcijas vienādojumu! (1 punkts)



No šķīdumiem vara(II) sulfāts izkristalizējas pentahidrāta veidā. Kādā eksperimentā 200 g 25 % CuSO₄ atdzesēja līdz 10 °C. Vara(II) sulfāta šķīdība 10 °C temperatūrā ir 17,4 g bezūdens vara(II) sulfāta 100 g ūdens.

Aprēķini, cik liela CuSO₄·5H₂O masa izkristalizējās! (5 punkti)

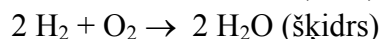
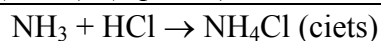
200 g šķīduma satur 50 g CuSO₄ un 150 g ūdens. Pieņemot, ka atdzesējot izkristalizējās x g CuSO₄·5H₂O, šķīduma masa samazinājās par x g, bet tajā esošā CuSO₄ masa samazinājās par (x·M(CuSO₄))/M(CuSO₄·5H₂O) = 0,64x g. Tā kā atdzesējot izveidojās piesātināts šķīdums, tad spēkā būs sakarība: (50 – 0,64x)/(200 – x) = 17,4/(100 + 17,4)

Atrisinot to, iegūst, ka x = **41,40 g CuSO₄·5H₂O**

2. uzdevums. Dažādas gāzu dimensijas (16 punkti)

Divām vai vairākām gāzēm reaģējot savās starpā var veidoties gan cietas, gan šķidrās, gan gāzveida vielas.

Uzraksti trīs ķīmisko reakciju vienādojumus, kuri parāda, ka, reaģējot savā starpā divām vai vairākām gāzēm, rodas cieta viela, šķidra viela, gāzveida viela (katru reizi cits reakcijas vienādojums)! Reakcijas produktu agregātstāvoklis tiek noteikts standartapstākļos (25 °C). (3 punkti)



Dažas gāzes ļoti labi šķīst ūdenī. Piemēram, 1 litrā ūdens 0 °C var izšķīdināt pat vairāk kā 500 litrus hlorūdeņraža. Kādā eksperimentā milzīgu kolbu, kuras tilpums bija 20,17 L, piepildīja ar sausu hlorūdeņradi, bet pēc tam tās kaklu iegremdēja ūdenī. Ūdens piepildīja visu kolbu pilnībā.

Aprēķini HCl molāro koncentrāciju iegūtajā šķīdumā! Pieņem, ka mērījumi veikti normālos apstākļos! (2 punkti)

Kolbas tilpums nav svarīgs, jo:
 $c(\text{HCl}) = n(\text{HCl})/v(\text{HCl}) = v(\text{HCl})/(v(\text{HCl}) \cdot V_0) = 1/V_0$
 $c(\text{HCl}) = 1/22,4 = 0,045 \text{ mol/L}$

Hlorā(I) fluorīds ir bezkrāsaina gāze, turpretī bromā(I) hlorīds ir sarkanbrūna gāze. Abi savienojumi sārmainā vidē viegli hidrolizējas, katrs veidojot divus dažādus sāļus.

Uzraksti hlorā(I) fluorīda un bromā(I) hlorīda hidrolīzes reakciju vienādojumus KOH šķīdumā (katru atsevišķi)! (4 punkti)

$\text{ClF} + 2 \text{KOH} \rightarrow \text{KClO} + \text{KF} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{BrCl} + \text{KOH} \rightarrow \text{KBrO} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

Hlorā(I) fluorīds ir ļoti stiprs oksidētājs. Tas var oksidēt volframu par tā augstāko halogenīdu, vienlaicīgi veidojoties kādai vienkāršai vielai.

Uzraksti ķīmiskās reakcijas vienādojumu šim procesam! (1 punkts)

$\text{W} + 6 \text{ClF} \rightarrow \text{WF}_6 + 3 \text{Cl}_2$

Šis wolframa augstākais halogenīds istabas temperatūrā arī ir gāze, jo tā vārīšanās temperatūra ir 17,1°C.

Aprēķini, cik reizes tā tvaiku blīvums ir lielāks par gaisa blīvumu! (1 punkts)

$d_{(\text{WF}_6/\text{gaisu})} = M(\text{WF}_6)/29 = 298/29 = 10,28 \text{ reizes}$

Arī divi hlorā oksīdi ir gāzveida vielas. Hlorā(I) oksīds (atklāts 1834. gadā) ir stiprs oksidētājs, tāpēc tā maisījums ar citu gāzi – amonjaku, kuram raksturīgas stipras reducējošās īpašības, eksplodējot ar sevišķi lielu efektivitāti.

Uzraksti šīs ķīmiskās reakcijas vienādojumu! Ievēro, ka hlorā(I) savienojumi parasti reducējas par hlorā(-I) savienojumiem, bet ļoti liela stabilitāte ir raksturīga slāpekļa molekulai! (3 punkti)

$3 \text{Cl}_2\text{O} + 10 \text{NH}_3 \rightarrow 2 \text{N}_2 + 6 \text{NH}_4\text{Cl} + 3 \text{H}_2\text{O}$

Hlorā(IV) oksīds ir pirmais zināmais hlorā oksīds, to atklāja jau 1811. gadā. Laboratorijas apstākļos to var iegūt, reducējot sudraba hlorātu AgClO_3 ar hloru. Reakcijā rodas trīs produkti, no kuriem viens ir vienkārša viela.

Uzraksti šīs ķīmiskās reakcijas vienādojumu! (2 punkti)

$2 \text{AgClO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ClO}_2 + 2 \text{AgCl} + \text{O}_2$

3. uzdevums. Kas gan var būt noderīgāks par poloniju... (12 punkti)

Polonijs ir radioaktīvs elements, kuru 1898. gadā atklāja Marija Kirī. Lai arī šis elements nelielos daudzumos ir atrodams urāna rūdās, mūsdienās to ražo ar neitroniem apstarojot ^{209}Bi izotopu. Šajā procesā rodas ^{210}Bi , kurš ātri beta sadalīšanās procesā pārvēršas par ^{210}Po . Polonija pussabrukšanas periods ir 138 dienas un tā sabrukšanā rodas hēlija atoma kodoli.

Uzraksti minēto kodolreakciju vienādojumus! (3 punkti)

$^{209}\text{Bi} + n \rightarrow ^{210}\text{Bi}$
 $^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po} + e^-$
 $^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb} + \alpha$

Tā kā ^{210}Po ir salīdzinoši īss pussabrukšanas periods un tas ir alfa daļiņu avots, tas un tā savienojumi sasilst (uzkarst) paši no sevis. Šī iemesla dēļ polonijs tiek izmantots

radioizotopu sildītājos un termogeneratoros, lai apsildītu un nodrošinātu satelītus ar elektrību. Pieņemsim, ka satelīta palaišanas brīdī tas satur 2 g ^{210}Po , kura jauda ir $P = 141 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$.

Aprēķini, kāda būs tā jauda pēc 276 dienām! (3 punkti)

276 dienas ir divi polonija pussabrukšanas periodi, tātad ^{210}Po masa būs samazinājusies 4 reizes. Atbilstoši jauda būs $P = (141 \cdot 2)/4 = 70,5 \text{ W}$

Kā alternatīvu ^{210}Po var izmantot ^{238}Pu izotopu, kam ir lielāks pussabrukšanas periods, taču mazāka jauda ($P = 0,56 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$).

Zinot, ka pēc 5 gadiem ($t = 5$ gadi), jauda ir kritusies par 4%, nosaki ^{238}Pu pussabrukšanas periodu! (3 punkti)

Padoms: $\ln(m_2/m_1)/\ln(0,5) = t/t_{1/2}$, kā arī $\ln(x) = 2,30 \lg(x)$.

Ievērojot, ka $m_2/m_1 = 1 - 0,04 = 0,96$ iegūst, ka $\ln 0,96/\ln 0,5 = 5/t_{1/2}$
Atrisinot, iegūst, ka $t_{1/2} = 85$ gadi.

Nosaki, pēc aptuveni cik ilga laika ^{210}Po jauda sakritīs ar sākotnējo ^{238}Pu jaudu! (3 punkti)

Viena pussabrukšanas perioda laikā polonija jauda samazinās 2 (jeb 2^1) reizes, divu pussabrukšanas periodu laikā jau $2 \cdot 2 = 4$ (jeb 2^2) reizes, trīs pussabrukšanas periodu laikā – $2 \cdot 2 \cdot 2 = 8$ (jeb 2^3) reizes, tātad n pussabrukšanas periodu laikā – 2^n reizes. Jaudu attiecība ^{210}Po pret ^{238}Pu ir $141/0,56 = 252$ reizes, kas apmēram vienāds ar 2^8 . Tas atbilst jaudas samazināšanās lielumam astoņu ^{210}Po pussabrukšanas periodu laikā, tātad $138 \cdot 8 = 1104$ dienās.

4. uzdevums. Volframa un sēra radniecība (11 punkti)

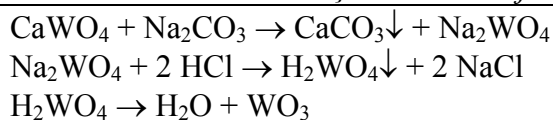
Gan volframs, gan sērs ķīmisko saišu veidošanai var izmantot 6 valences (vērtības) elektronus, tāpēc tie veido daudz līdzīgus savienojumus. Viens no šādiem savienojumiem ir volframa(VI) oksīds. Volframa(VI) oksīdu var izmantot stiklu izgatavošanā, kuri kļūst tumši, tiem pievadot elektrisko strāvu. Dabā volframs sastopams minerāla šēlīta formā. No ķīmiskā skatu punkta tas ir kalcija volframāts, kas satur sulfātjoniem analogiskus volframātjonus.

Uzzīmē volframātjona struktūrformulu! Centies parādīt tajā ķīmisko saišu telpisko izvietojumu un informāciju par saišu garumiem (īsāks, garāks)! (3 punkti)

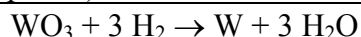
Voframātjonam tāpat kā sulfātjonam ir tetraedriska uzbūve, visas saites ir vienāda garuma (izlīdzināta ķīmisko saišu sistēma)

Lai iegūtu volframu, vispirms minerālu šēlītu apstrādā ar koncentrētu nātrija karbonāta ūdens šķīdumu, veidojas baltas nogulsnes, kuras nofiltrē. Filtrātam pievieno sālskābi, veidojas volframskābe, kuru izkarsējot rodas volframa(VI) oksīds.

Uzraksti atbilstošos ķīmisko reakciju vienādojumus! (3 punkti)

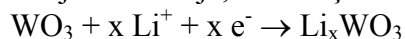


Uzraksti ķīmiskās reakcijas vienādojumu volframa iegūšanai tīrā veidā no tā oksīda! (2 punkti)



2 punkti, ja reducētājs ir ūdeņradis; 1 punkts, ja kāds no metāliem; 0 punktu, ja C vai CO

Apskatīsim iepriekš minēto stiklu darbības principu. Caurspīdīgam volframa(VI) oksīda slānim, kurš satur jonu avotus, piemēram, litija sāļus, pievadot elektrisko strāvu, notiek sekojošā reakcija, kurā daļa no litija joniem nokļūst oksīda struktūrā:



Savienojumus, kuru formulas līdzīgas Li_xWO_3 formulai, sauc par volframa bronzām un to krāsa ir atkarīga no x vērtības. Tipiska vērtība ir $x = 0,3$, tad novērojama tumši zila krāsa.

Nosaki volframa oksidēšanas pakāpi, ja $x = 1$! (1 punkts)

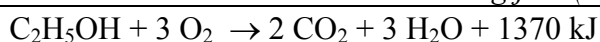
Nosaki vidējo volframa oksidēšanas pakāpi, ja $x = 0,3$! (2 punkti)

+5 un +5,7

5. uzdevums. Kas gan var noderīgāks par spirtu... (11 punkti)

Organisko savienojumu degšanu izmanto enerģijas un siltuma iegūšanai.

Uzraksti etanola sadegšanas termokīmisko vienādojumu, ja zināms, ka sadegot 1 molam etanola izdalās 1370 kJ enerģijas! (2 punkti)



Aprēķini etanola īpatnējo sadegšanas siltumu (siltuma daudzumu, kas izdalās sadegot vienam kilogramam etanola)! Rezultātu izsaki kJ/kg! (1 punkts)

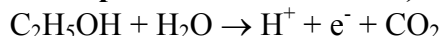
$$q(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = (1000/46) \cdot 1370 = 29783 \text{ kJ}$$

Salīdzini etanola un metanola īpatnējo sadegšanas siltumu, ja zināms, ka sadegot 1 molam metanola rodas 715 kJ enerģijas! (2 punkti)

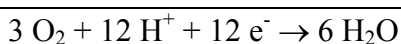
$$q(\text{CH}_3\text{OH}) = (1000/32) \cdot 715 = 22\,344 \text{ kJ}$$

Tātad etanolam sadegšanas īpatnējais siltums ir lielāks nekā metanolam

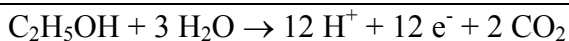
Šis ievērojamais enerģijas daudzums padara etanolu par potenciālu enerģijas avotu baterijās. Viens no iespējamajiem veidiem ir etanola degvielas šūnas, kurās notiek katalītiska etanola oksidēšana. Tajā pie anoda notiekošo procesu (**anodreakciju**) var aprakstīt šādā veidā (**vienādojuma labā un kreisā puse nav novienādotas**):



Uzraksti novienādotu katodreakciju, ievērojot to, ka summārā reakcija atbilst etanola sadegšanas reakcijai! (2 punkti)



Uzraksti novienādotu anodreakciju! (1 punkts)



Šūnas darbības gaitā no anoda izdalījās 35,60 L gāzes (25 °C, 100 kPa).

Aprēķini, cik daudz enerģijas šūna saražoja! (2 punkti)

$$n = pV/RT = (1000 \cdot 35,60 \cdot 10^{-3}) / (8,314 \cdot (273+25)) = 1,44 \text{ mol}$$
$$Q = (1,44/2) \cdot 1370 = 986 \text{ kJ}$$

Zinot, ka process notika 150 minūtes, nosaki šūnas jaudu! (1 punkts)

$$P = Q/t = 986000 / (60 \cdot 150) = 110 \text{ W}$$



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 ²⁺ standartšķīdums) / mL	A _{620nm}
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 Zn²⁺ 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 Zn²⁺ daudzums tajā ir vienāda to, kas būtu x mL standartšķīduma, kur x :

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

Tātad Zn²⁺ daudzums analizētajā šķīdumā bija:

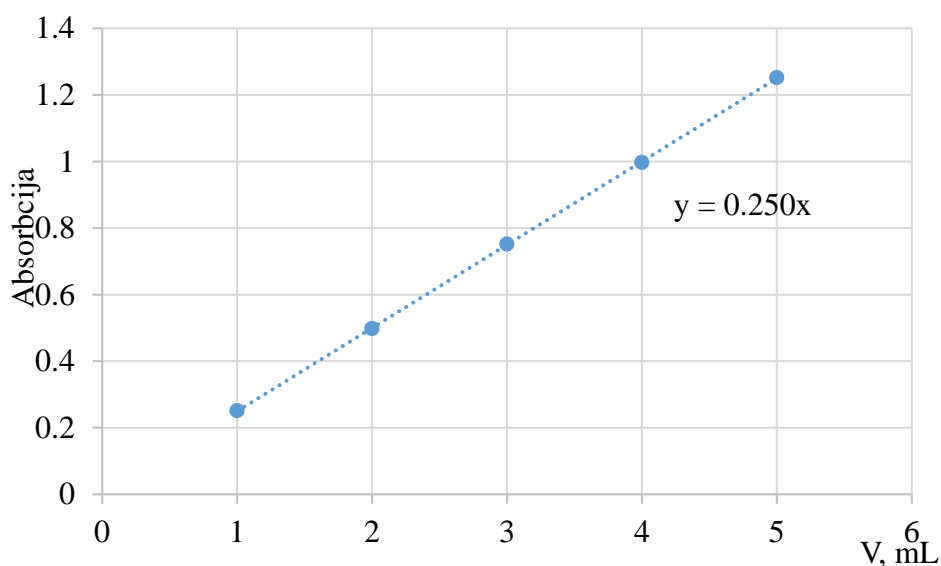
$$n = x \cdot n_{1 \text{ mL stšk.}} = x \cdot C_{\text{stšk.}} \cdot V_{1 \text{ mL}} = 3,79 \cdot 1,00 \cdot 10^{-3} \cdot 0,001 = 3,79 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

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 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 (**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.

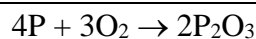
A reakcijā ar ūdeņradi tiek iegūta bezkrāsaina toksiska gāze **G**. Atšķirībā no periodiskajā sistēmā augstāk esoša elementa veidotā analogā savienojuma, **G** reaģē tikai ar ļoti stiprām skābēm, un pat ar sālsskābi iegūtais savienojums **H** sadalās jau $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ar jodūdeņradi 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.

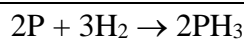
A = P (fosfors)**B** = P₂O₃**C** = P₂O₅**D** = PCl₃**E** = PCl₅**F** = POCl₃**G** = PH₃**H** = PH₄Cl**I** = PH₄I**J** = PI₃**K** = P₂I₄**L** = H₃PO₄

12 x 0,5 punkti

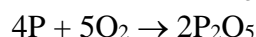
2. Uzrakstīt aprakstīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus.



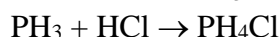
0,25 punkti



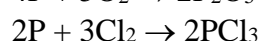
0,25 punkti



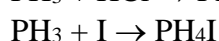
0,25 punkti



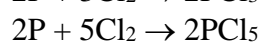
0,25 punkti



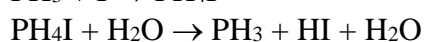
0,25 punkti



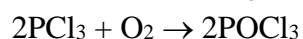
0,25 punkti



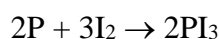
0,25 punkti



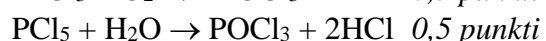
0,5 punkti



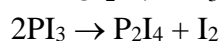
0,5 punkti



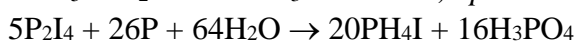
0,25 punkti



0,5 punkti



0,5 punkti



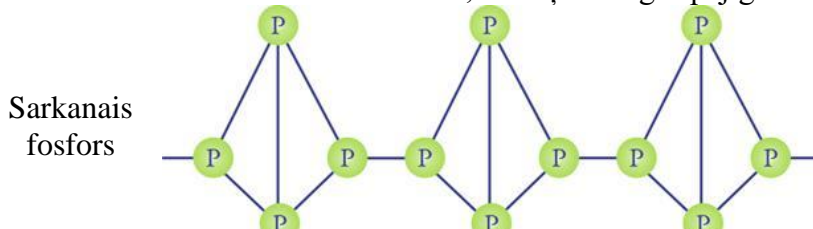
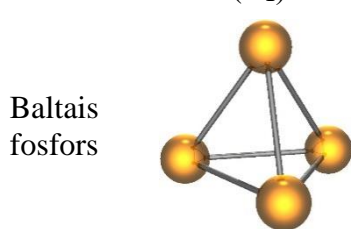
1,5 punkti



0,5 punkti

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

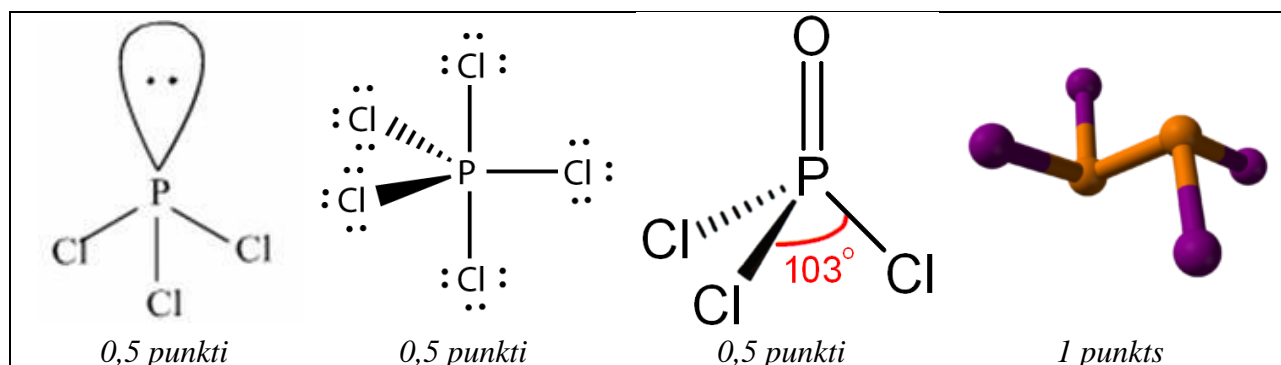
Baltais fosfors P₄ (**A₁**) sastāv no tetradriski izkārtotiem 4 P atomiem, un ir ļoti reaģētspējīgs.



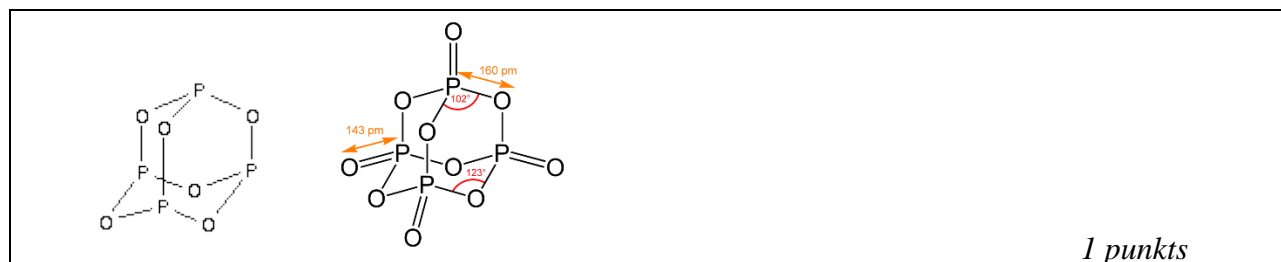
Sarkanajam fosforam (**A₂**) ir polimērveida struktūra (ko var uzskatīt par polimerizējušos P₄), un tas reaģētspējas ziņā ir inertāks un līdz ar to stabilāks.

1,5 punkti

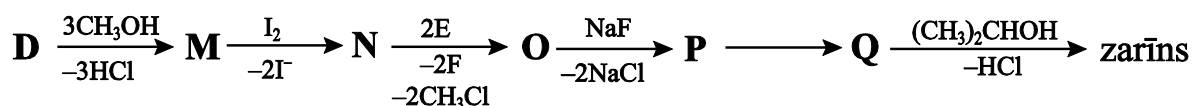
4. Uzzīmējiet **D**, **E**, **F** un **K** Luisa struktūras, pēc iespējas korektāk attēlojot to telpisko uzbūvi.



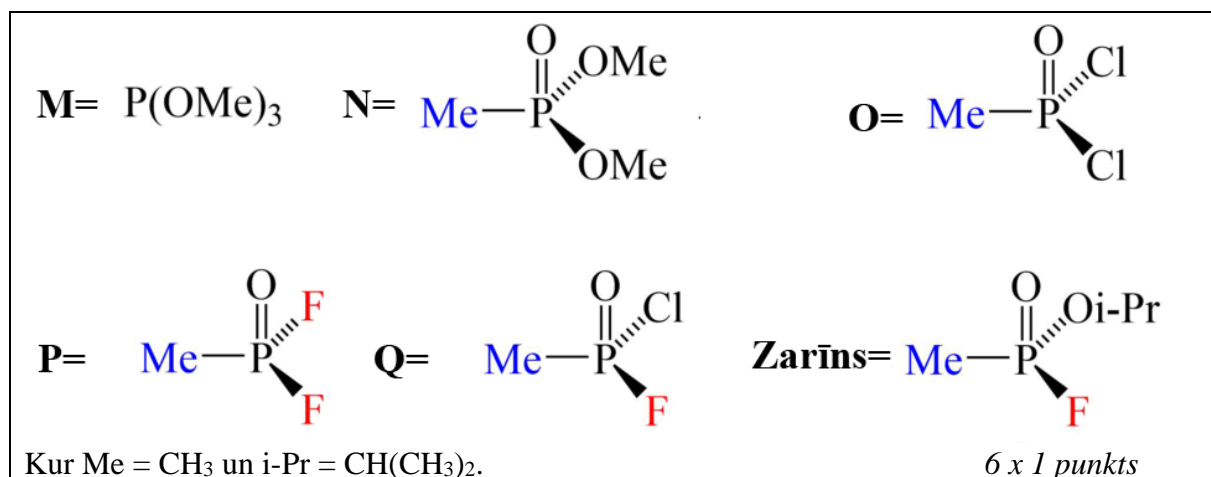
5. Pēc iespējas skaidrāk un korektāk attēlojiet oksīdu **B** un **C** telpisko uzbūvi.



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 (CH₃OH) 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–CH₃ 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 CH₃Cl. **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 (CH₃)₂CHOH 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 247g/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.

Cr_2O_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 1016g/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 321g/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

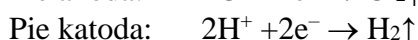
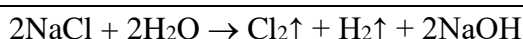
(d) **Realgārs** un **Orpiments** (sarkani un dzelteni pigmenti attiecīgi) ir bināri savienojumi, kuri sastāv no blakus grupās esošiem nemetāliem. To molmasas ir 107g/mol un 246g/mol . Noteikt formulas šiem pigmentiem. Viens no šajos savienojumos ietilpstošajiem elementiem ir arī Parīzes zaļā sastāvā.

AsS un As_2S_3	3 punkti
--------------------------------	----------

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

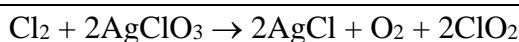
Ņēma 100 g 20% nātrija hlorīda ūdens šķīduma un to elektrolizēja 7,00 h ar 0,650 A stipru strāvu. Pie anoda izdalīto gāzi laida caur piesātinātu sudraba hlorāta šķīdumu, iegūstot baltas nogulsnes, skābekli un hlora (IV) oksīdu. Nogulsnes izžāvēja un noteica, ka to masa ir 10,00 g. Tomēr ir zināms, ka 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

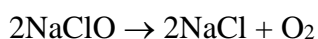
2. Uzrakstīt visu aprakstīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus.



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 Cl₂ veidos NaClO un papildus NaCl. Rūpīgi ietvaicējot šo vielu šķīdumu, tās iegūsim cietā veidā, taču karsējot šo maisījumu NaClO sadalīsies par NaCl un O₂. Līdz ar to masas zudums karsēšanas procesā saistāms ar O₂ rašanos no NaClO. Aprēķinām izdalītā O₂ daudzumu:

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

Reakcijā ar Cl₂ 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:

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

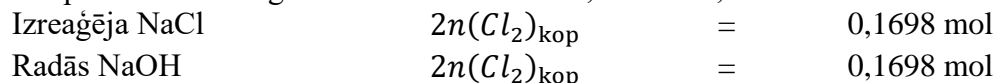
2,5 punkti

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

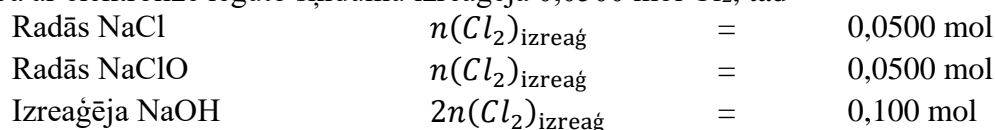
100 g 20% NaCl ūdens šķīdumā NaCl masa ir 20,0 g, un līdz ar to tā daudzums ir:

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

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



Ja ar elektrolīzē iegūto šķīdumu izreaģēja 0,0500 mol Cl₂, 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

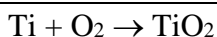
Tātad:

3 x 0,5 punkti

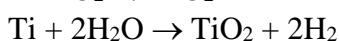
A = TiO₂**B** = Ti₂O₃

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 $+4 > q > +2$)

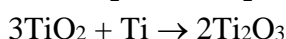
2. Uzrakstīt aprakstīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus.



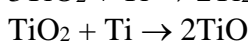
0,5 punkti



0,5 punkti

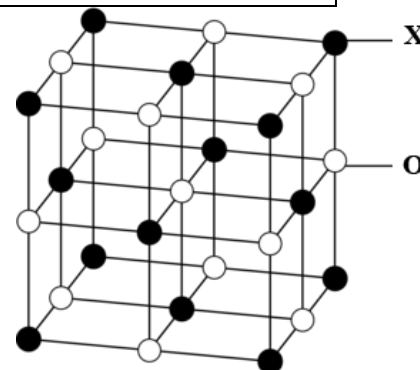


0,25 punkti



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

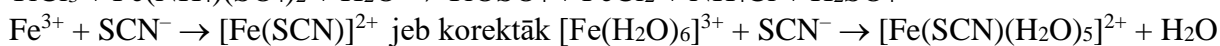
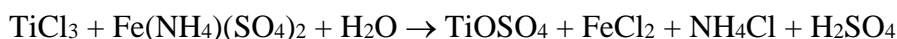
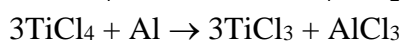
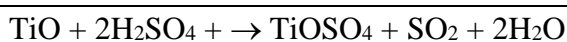
Tātad pieraksta veidā XO_y *y* vērtība ir:

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

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

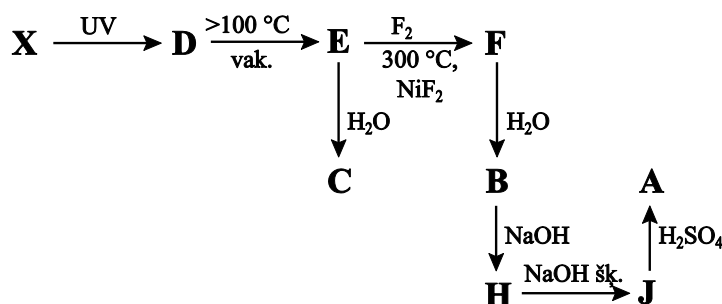
6. uzdevums

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 NiF_2 klātienē paaugstinātā spiedienā reaģē ar 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** (XF_y) ir 46,48%, varam to izmantot, rakstot:

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

No tā varam izteikt, ka:

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

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 = XeO_4

B = XeO_3

C = XeO_2

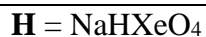
D = XeF_2

E = XeF_4

F = XeF_6

6 x 0,5 punkti

G = 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

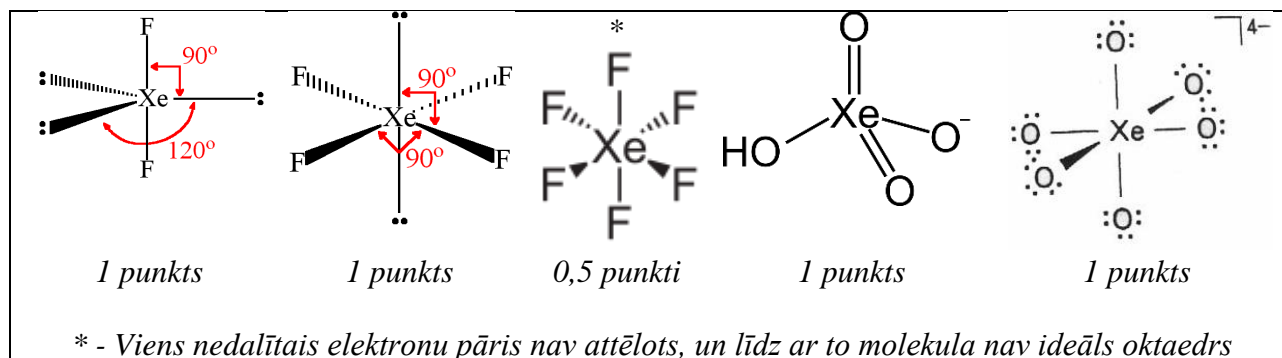
I = XeO₆⁴⁻ (Ja anjonā ietilpst 1 Xe atoms, minimālais O atomu skaits uzdevumā dotā anjona lādiņa nodrošināšanai ar Xe oksidēšanās pakāpi +8 (jo ir notikusi disproporcionēšanās) ir 6. Šādā gadījumā tā molmasa būtu $M(G) = \frac{6 \cdot 16}{0,4226} = 227,2 \text{ g mol}^{-1}$. Tā kā $227,2 - 131,3 - 6 \cdot 16,0 = 0 \text{ g mol}^{-1}$, 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).

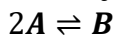
0,5 punkti

7. uzdevums

Termodinamika atmosfērā

16 punkti

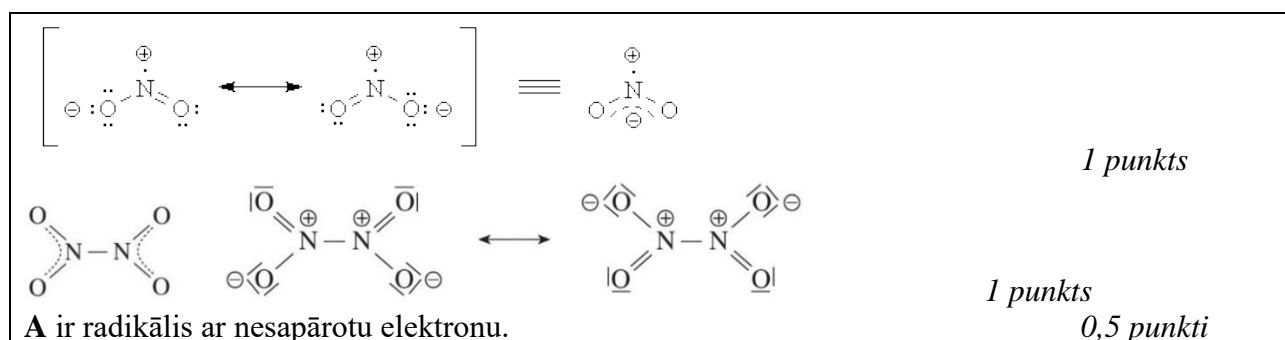
Atmosfērā ir sastopama brūna gāze **A**, kas nosaka fotoķīmiskā smoga krāsu. **A** rodas fosilā kurināmā un biomasas sadegšanas procesā, kā arī oksidatīvā bezkrāsainas gāzes **C** ar raksturīgu smaku sadalīšanās reakcijā atmosfērā. **A** ir ļoti reaģētspējīgs savienojums, kas eksistē līdzsvarā ar tā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



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

A = NO ₂	0,5 punkti
B = N ₂ O ₄	0,5 punkti
C = NH ₃	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)	$\Delta_{\text{raš}}H^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^{\circ} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
A (g)	33,18	240,06
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.

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

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

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

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

- Temperatūras palielināšana nobīdīs līdzsvaru pretējās (N₂O₄ sadalīšanās) reakcijas virzienā (jo $\Delta_{\text{reakc}}H^{\circ} < 0$).
- Kopējā spiediena palielināšana nobīdīs līdzsvaru tiešās (N₂O₄ veidošanās) reakcijas virzienā (jo tādejādi samazinās gāzveida molekulu daudzums).

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 (N_2O_4 veidošanās) ir spontāna, turpretī 100 °C reakcijas Gibbsa enerģija ir pozitīva, kas liecina, ka spontāna ir pretējā reakcija (N_2O_4 sadalīšanās). Tātad var secināt, ka zemākajā no temperatūrām pastāvēs dimērs N_2O_4 , bet augstākajā – monomērs 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>
	2NO_2	\rightleftharpoons	N_2O_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 NO_2 , tas būs brūnā krāsā.

0,5 punkti



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

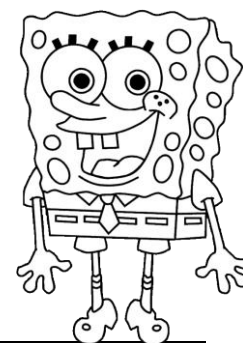
1. uzdevums

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.



$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{0,1580}{18,02} = 0,008768 \text{ mol}$$

$$n(H) = 2 n(H_2O) = 0,01754 \text{ mol}$$

0,5 punkti

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

$$n(C) = n(CO_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \text{ kPa} \cdot 0,8693 \text{ L}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} = 0,03507 \text{ mol}$$

0,5 punkti

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

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

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

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

1 punkts

Līdz ar to kvadrātskābes empīriskā formula ir C_2HO_2 . Šādas formulvienības molmasa ir $57,03 \text{ g mol}^{-1}$, un formulvienības $C_4H_2O_4$ 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 **$C_4H_2O_4$** .

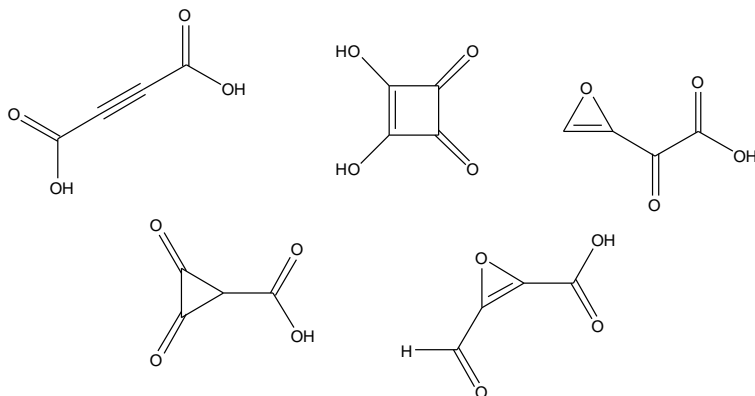
1 punkts

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

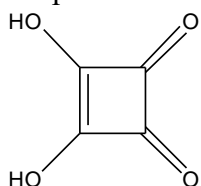
Tā kā kvadrātskābē ir tikai 2 H atomi, bet 4 O atomi, tās struktūrā iespējamās divas karboksilgrupas (šādā gadījumā pārējā struktūra veidota tikai no 2 C atomiem), kas iespējams tikai butīndiskābē. Arī citos variantos struktūras iespējams veidot vai nu izmantojot vienu

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

Korektas struktūras varētu būt šādas:



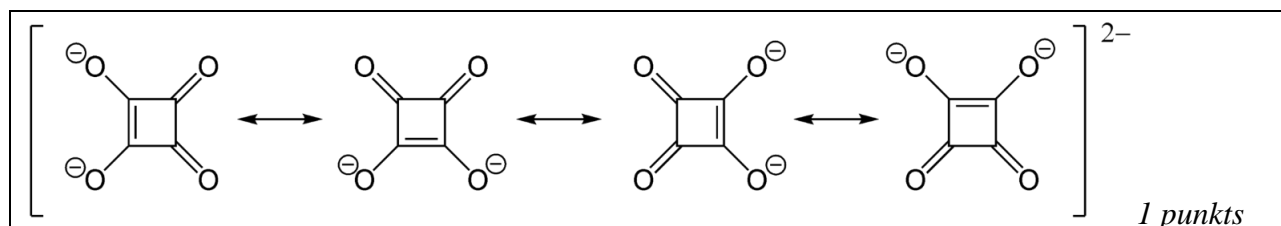
Un pati kvadrātskābe ir:



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.

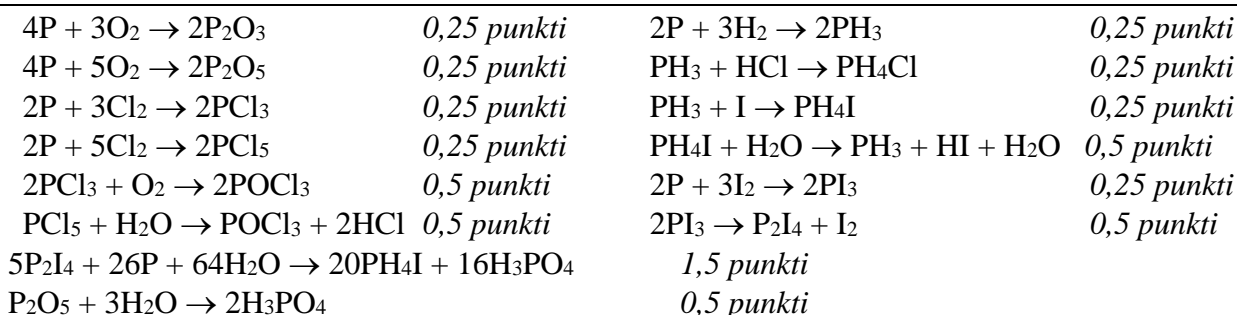
1. Uzrakstīt savienojumu **A** – **L** ķīmiskās formulas.

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_4Cl
J = PI_3
K = P_2I_4
L = H_3PO_4

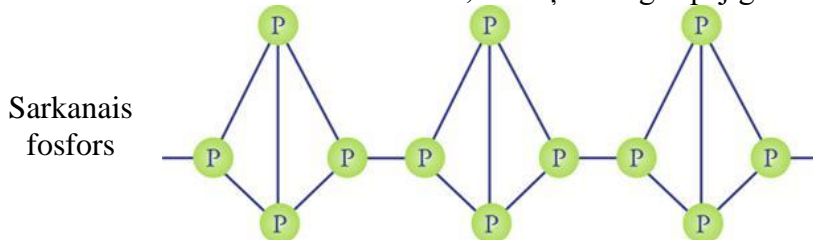
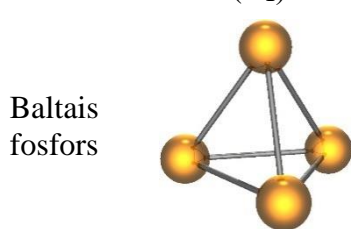
12 x 0,5 punkti

2. Uzrakstīt aprakstīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus.



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

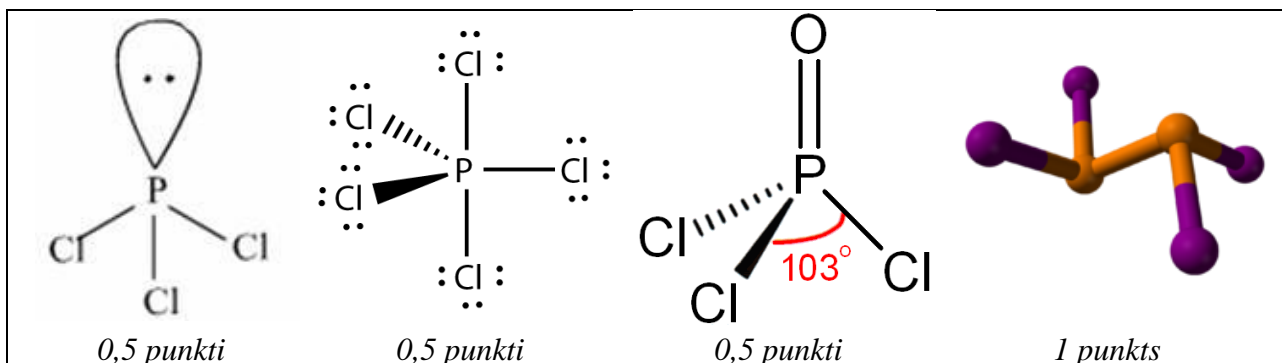
Baltais fosfors P_4 (**A₁**) sastāv no tetradriski izkārtotiem 4 P atomiem, un ir ļoti reaģētspējīgs.



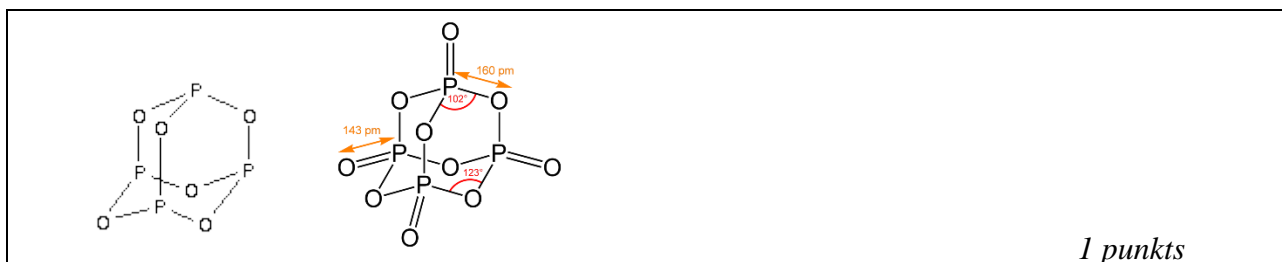
Sarkanajam fosforam (**A₂**) ir polimērveida struktūra (ko var uzskatīt par polimerizējušos P_4), un tas reaģētspējas ziņā ir inertāks un līdz ar to stabilāks.

1,5 punkti

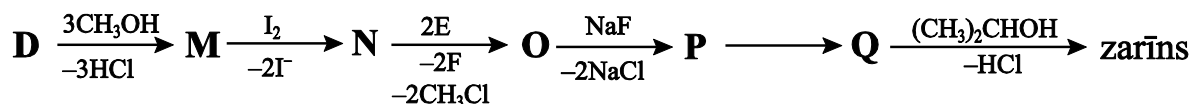
4. Uzzīmējiet **D**, **E**, **F** un **K** Luisa struktūras, pēc iespējas korektāk attēlojot to telpisko uzbūvi.



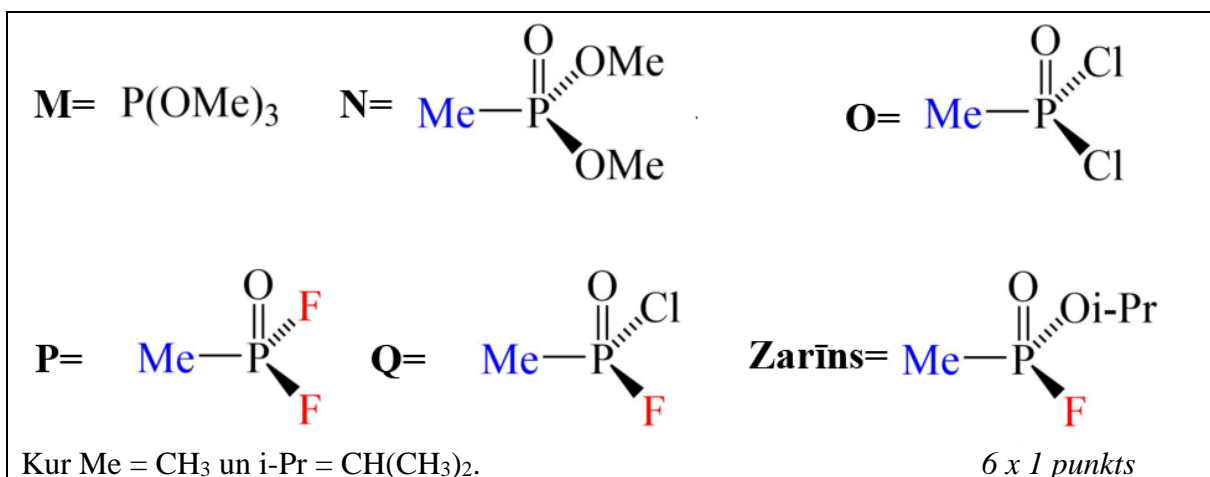
5. Pēc iespējas skaidrāk un korektāk attēlojiet oksīdu **B** un **C** telpisko uzbūvi.



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 (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.

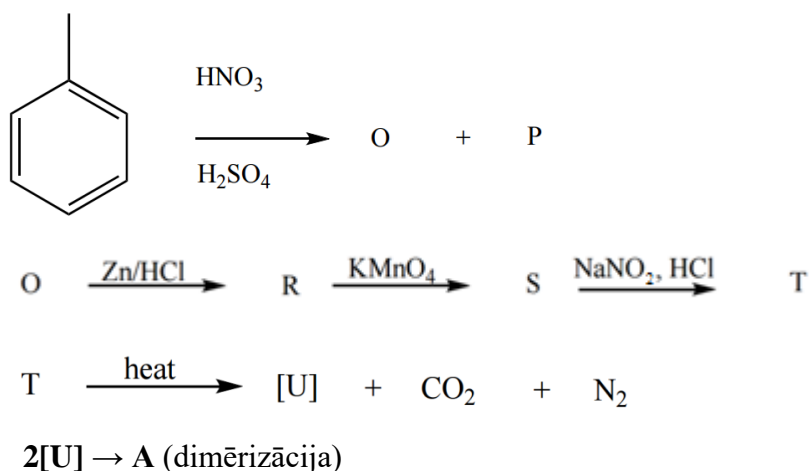


3. uzdevums**Dīvainās dimerizācijas produkts****14 punkti**

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:

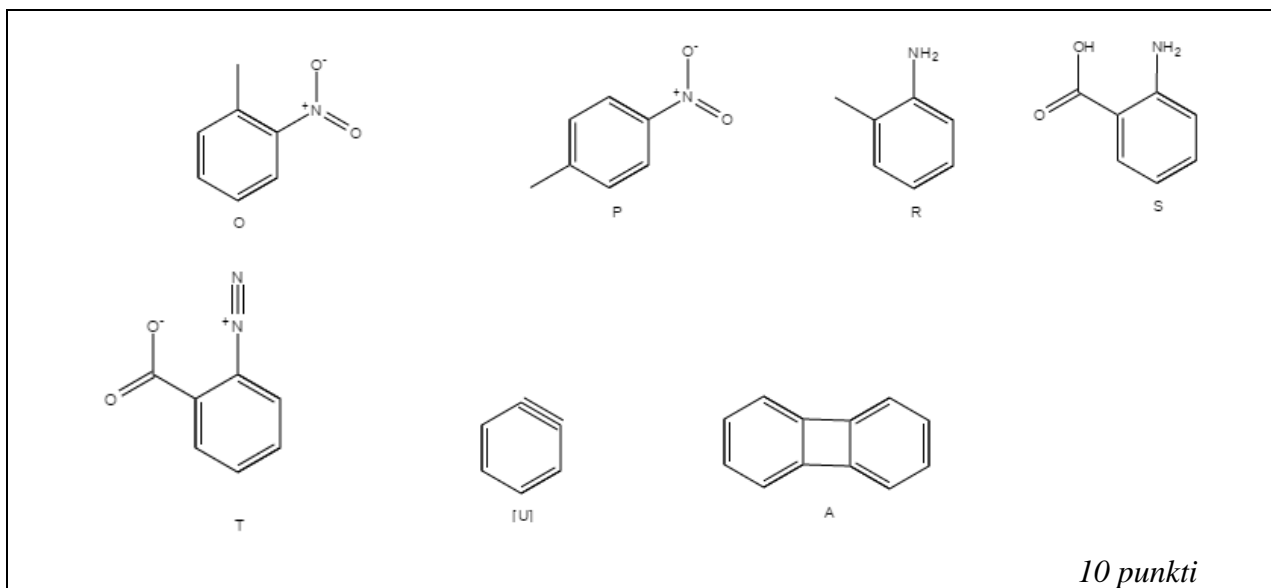


*ar „heat” apzīmēta karsēšana.

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

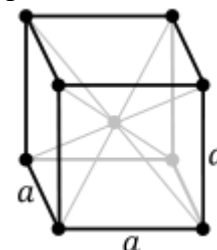
4. uzdevums

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:

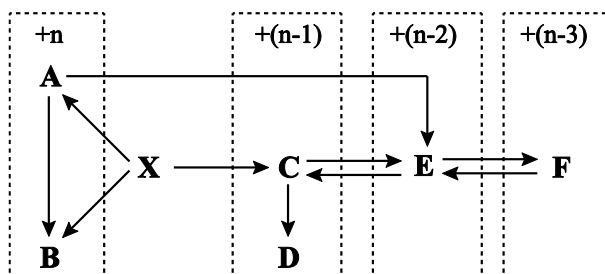
$$d = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot A}{V} = \frac{N \cdot A}{V \cdot N_A}$$

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°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°C **E** disproporcionējas par **C** un **F**, savukārt $>500^\circ\text{C}$ 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

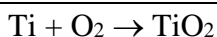
Tātad:

3 x 0,5 punkti

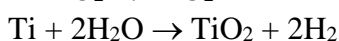
A = TiO₂**B** = Ti₂O₃

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 $+4 > q > +2$)

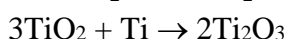
2. Uzrakstīt aprakstīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus.



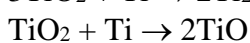
0,5 punkti



0,5 punkti

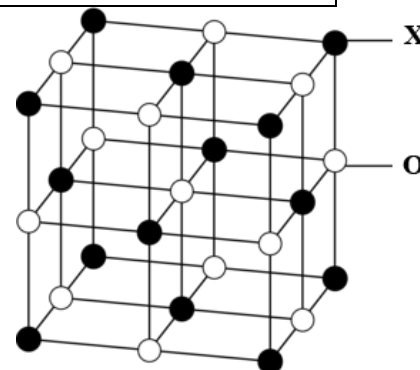


0,25 punkti



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 izklidētas 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.

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

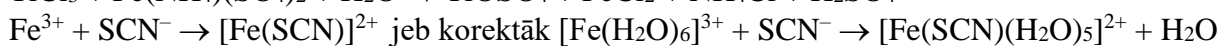
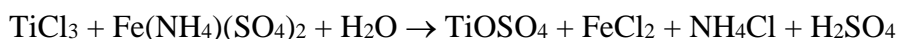
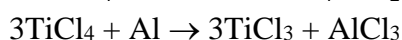
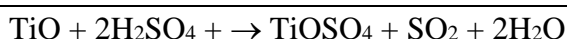
Tātad pieraksta veidā XO_y *y* vērtība ir:

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

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 $K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2$
$C = [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
$\gamma = C \cdot M = 1,33 \cdot 10^{-5} \cdot 143,32 = 0,00191 \text{ g L}^{-1} = 1,91 \text{ mg L}^{-1}$
2 punkti

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:

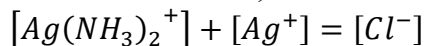
$$n_{NH_3} = \frac{m}{M} = \frac{25,0}{17,03} = 1,468 \text{ mol}$$

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.

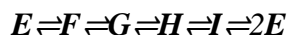
Vispirms apskatīsim Formozes reakcijas blakusreakciju – *Cannizzaro* reakciju, kurā reaģējot divām formaldehīda molekulām veidojas divi dažādi tā disproporcionēšanas produkti **A** un **B** (vispārīgi *Cannizzaro* reakcija ir jebkura aldehīda disproporcionēšanās reakcija). Koncentrētā sērskābē **A**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

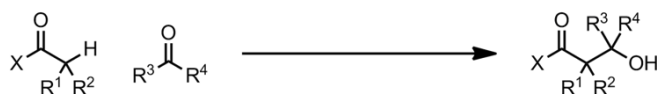
Formozes reakcijai ir 30 sekundes ilgs iniciācijas periods, kad šķīdums izskatās bezkrāsains, pēc kura reakcijas maisījums ātri kļūst brūns un viss atlikušais formaldehīds izreaģē nākošo 30 sekunžu laikā. To var izskaidrot ar nākamajā rindā doto reakciju shēmu.



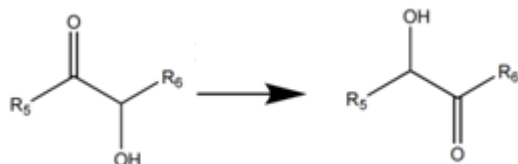
Par reakcijām $E \rightleftharpoons F \rightleftharpoons G \rightleftharpoons H \rightleftharpoons I \rightleftharpoons 2E$ ir zināms, ka:

- 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:

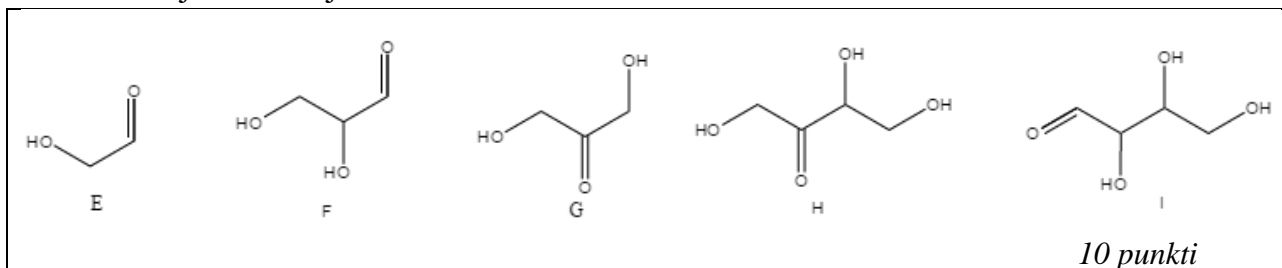


Aciloina tautomerizācijas reakcijas shēma:

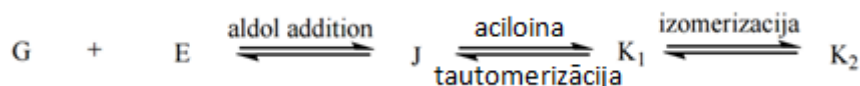


kur X un R₁-R₆ var būt gandrīz **jebkurš** reālajā dzīvē eksistējošs aizvietotājs, piem., H, Metil-, Etil-, Izopropil-, aril- utt.

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

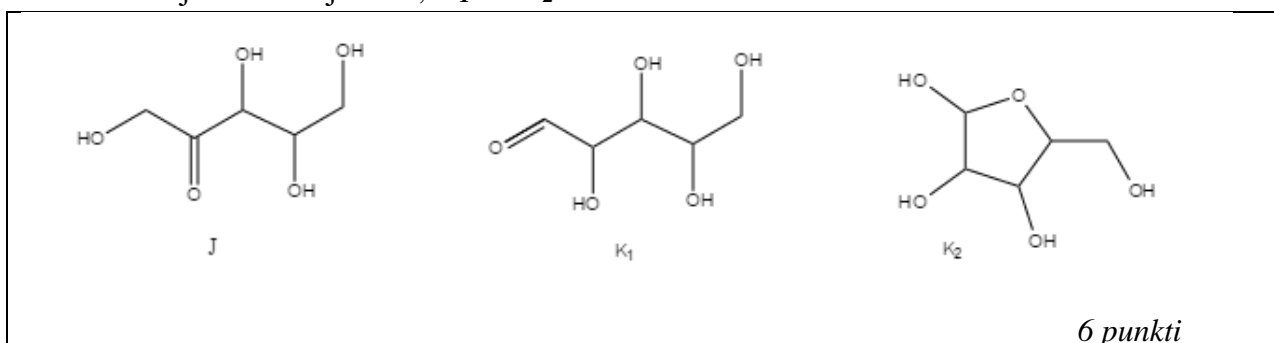


Apskatīsim C₅ ogļhidrātu veidošanos Formozes reakcijā:



- **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?

Ilga 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