



## 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 60. ķīmijas olimpiādes uzdevumi 12. klasei

Kopā: 113 punkti

**1. uzdevums****Nitrātu spēlītes****14 punkti**

1,000 g kādu divu nitrātu **A** un **B** sadalīšanās reakcijā izdalījās slāpekļa dioksīds, kāda cita gāze **C**, un palika 0,4874 g divu cietu produktu - oksīda **D** un metāla **E** maisījums. Šo maisījumu sadalīja tieši uz pusēm, un pirmo pusi reducēja ar ūdeņradi paaugstinātā temperatūrā, kā rezultātā tā masa samazinājās līdz 0,2138 g. Otru pusi savukārt šķīdināja sālskābē, novērojot, ka tikai daļa izšķīda, kamēr sālskābē neizšķīdušā produkta masa bija 0,09525 g.

1. Kas ir gāze **C**?O<sub>2</sub>

0,5 punkti

2. Kāda ir skābekļa masas daļa oksīdā **D**? Kas ir šis oksīds? Kas ir attiecīgo metālu saturošais nitrāts **A**?Puses no oksīds + metāls masa ir  $0,4874/2 = 0,2437$  g.Tā kā iespēja, ka oksīds nešķīdīs sālskābē ir niecīga, jādoma, ka sālskābē neizšķīda metāls, kura masa ir 0,09525 g, bet oksīda masa ir  $0,2437 - 0,09525 = 0,14845$  g.Reducējot ar ūdeņradi tika iegūts 2 metālu maisījums, tā kā masas samazinājums atbilst skābeklim, kas ir  $0,2437 - 0,2138 = 0,0299$ .Tātad metāla masas daļa oksīdā ir:  $\frac{0,14845 - 0,0299}{0,14845} = 79,9\%$  un skābekļa masas daļa**20,1%.**Oksīda vispārīga formula ir  $X_2O_n$ , kur pie pāra pakāpēm formula ir jādala ar 2.Metāla masas daļa tātad ir  $w_X = \frac{2A(X)}{2A(X) + nA(O)}$ 

Tātad varam izteikt metāla atommasu:

$$A_X = \frac{nw_X A_O}{2(1 - w_X)} = n \frac{0,799 \cdot 16,00}{2(1 - 0,799)} = 32,2n$$

n	A
1	31.8
2	63.6

3	95.4
4	127.2
5	159.0
6	190.8
7	222.6
8	254.4

No šiem elementiem precīza sakritība novērojama varam, līdz ar ko **D** = **CuO** un **A** = **Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**.

3 punkti

3. Kāda ir **A** masas daļa sākotnējā nitrātu maisījumā?

Tā kā puse no CuO masas ir 0,14845 g, tad vara (II) nitrāta daudzums ir:

$$n = \frac{m(\text{CuO})}{M(\text{CuO})} = 2 \cdot \frac{0,14845}{79,55} = 0,003732 \text{ mol}$$

$$m = n \cdot M = 0,003732 \cdot 187,57 = 0,700 \text{ g}$$

Un masas daļa attiecīgi ir 70,0%.

1 punkts

4. Kas ir metāls **E** un šī metāla nitrāts **B**?

Tātad nitrāta **B** masa ir 0,300 g, bet metāla **E** kas no tā rodas masa ir  $2 \cdot 0,09525 = 0,1905 \text{ g}$ .

Tātad gan **B**, gan **E** daudzums ir vienāds, un ja nitrāta formula ir  $\text{E}(\text{NO}_3)_m$ :

$$\frac{m(\text{B})}{M(\text{B})} = \frac{m(\text{E})}{M(\text{E})}$$

$$\frac{0,300}{M + m \cdot 62,01} = \frac{0,1905}{M}$$

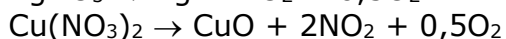
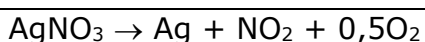
$$0,1905M + 11,81m = 0,300M$$

$$M = \frac{11,81m}{0,1095}$$

Vienīgā  $m$  vērtība, kas dod derīgu rezultātu ir  $m = 1$ , kur  $M = 107,9 \text{ g/mol}$ , tātad **E** = **Ag** un **B** = **AgNO<sub>3</sub>**.

3 punkti

5. Kāds daudzums slāpekļa dioksīda un gāzes **C** radās **A** un **B** karsēšanā?



Tā kā vara (II) nitrāta daudzums ir 0,003732 mol un sudraba (I) nitrāta daudzums  $0,300/169,88 = 0,001766 \text{ mol}$ , tad:

**C** daudzums ir  $0,5 \cdot 0,003732 + 0,5 \cdot 0,001766 = 0,002749 \text{ mol}$

slāpekļa dioksīda daudzums ir  $2 \cdot 0,003732 + 0,001766 = 0,00923 \text{ mol}$

1 punkts

Lai atdalītu gāzes, kas izdalījās nitrātu karsēšanā, gāzu maisījumu atdzesēja līdz  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , kur tas daļēji pārvērtās šķidrumā, gāzes fāzē paliekot tikai **C**. Pēc atdalīšanas gan gāzi **C**, gan šķidrumu atsevišķos traukos uzsildīja līdz kādai noteiktai temperatūrai  $\theta$  (kur nu abos traukos bija tikai gāzes fāze) un noteica, ka to tilpums  $101,3 \text{ kPa}$  lielā spiedienā ir  $0,0700 \text{ L}$  gāzei **C**, un  $0,229 \text{ L}$  gāzei, kuru ieguva no daļas, kas sašķīdinājās. Zināms, ka slāpekļa dioksīds šādos apstākļos dimerizējas, un šo procesu apraksta līdzsvara reakcija .

6. Līdz kādai temperatūrai  $\theta$  veica gāzu sildīšanu?

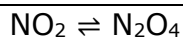
Tā kā ar  $\text{O}_2$  pārmaiņas nenotiek, to varam aprakstīt kā ideālu gāzi un atrast  $T$ :

$$T = \frac{pV}{nR} = \frac{101,3 \cdot 0,0700}{8,314 \cdot 0,002749} = 310,2 \text{ K}$$

Tātad temperatūra ir 37,1 °C.

1 punkts

7. Kāds ķīmiskais vienādojums apraksta slāpekļa dioksīda dimerizāciju?



0,5 punkti

8. Uzrakstiet dimerizācijas procesa līdzsvara konstantes vienādojumu. Nosakiet, kāda ir slāpekļa dioksīda mola daļa maisījumā ar tā dimerizācijas produktu temperatūrā  $\theta$ .

Līdzsvara konstantes vienādojums ir  $K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$

Varam aprēķināt, ka līdzsvarā temperatūrā  $\theta$  kopējais vielu daudzums ir:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101,3 \cdot 0,229}{8,314 \cdot 310,2} = 0,008995$$

Tā kā pirms dimerizācijas  $\text{NO}_2$  daudzums ir 0,00923 mol, un dimerizējoties no  $2x$  mol  $\text{NO}_2$  rodas  $x$  mol  $\text{N}_2\text{O}_4$ , tad brīdī, kad  $\text{NO}_2$  daudzums būs  $0,00923 - 2x$  mol,  $\text{N}_2\text{O}_4$  daudzums būs  $x$  mol, bet kopējais abu daudzums  $0,00923 - x$ .

Temperatūrā  $\theta$  līdz ar to  $0,008995 = 0,00923 - x$ .

$x = 0,00923 - 0,008995 = 0,000235$  mol, līdz ar ko  $\text{NO}_2$  daudzums ir  $0,00923 - 2 \cdot 0,000235 = 0,00876$  mol.

$\text{NO}_2$  mola daļa:  $\frac{0,00876}{0,008995} = 0,974$

3 punkti

9. Aprēķiniet slāpekļa dioksīda dimerizācijas līdzsvara konstanti šai temperatūrā. *Aprēķinā izmantojiet daudzumus vai mola daļas nevis koncentrāciju!*

$$K = \frac{0,000235}{0,00876^2} = 3,06$$

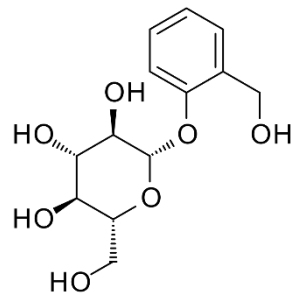
1 punkts

## 2. uzdevums

## Vītolu mizu dziedniecība

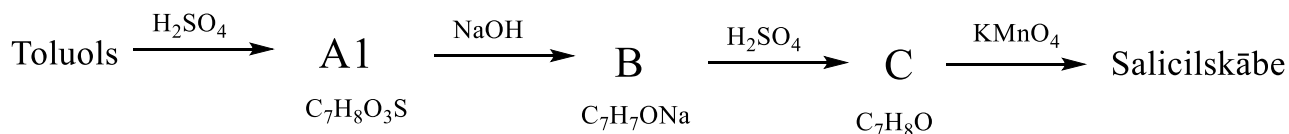
19 punkti

Senatnē pirms industriāli ražotu medikamentu ēras jebkuras slimības ārstēšanai tika izmantoti dažādi augi un to ekstrakti. Tā saukstēšanās ārstēšanai tika izmantotas vītolu mizas, kuru ekstraktu joprojām dažkārt dēvē par dabas aspirīnu. Izrādās tas ir ne bez pamata, jo vītolu mizas satur aspirīnam (acetilsalicilskābei) ļoti līdzīgu vielu salicīnu (skatīt attēlā), kas organismā iedarbojas identiski kā aspirīns. Sintētiskai aspirīna iegūšanai teorētiski ir iespējami vairāki sintēzes ceļi. Visi tie beidzas ar salicilskābes acilēšanu.



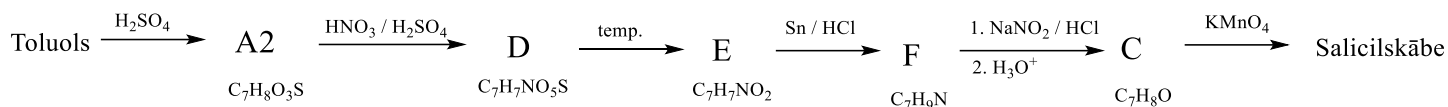
Salicilskābes sintēze iespējama no toluola (metilbenzola) divos dažādos veidos.

**I** ceļš. Toluolu sākotnēji sulfurē, no reakcijas produktiem izdala **A1** izomēru, **A1** karsē ar nātrija hidroksīdu, iegūstot **B**, šķīdumu paskābina un oksidē ar kālija permanganāta ūdens šķīdumu, iegūstot salicilskābi.

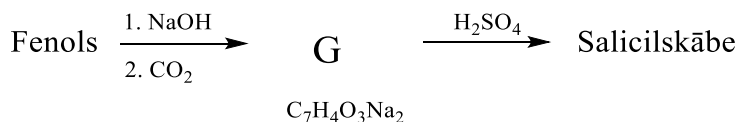


**II** ceļš. Toluolu sākotnēji sulfurē, no reakcijas produktiem izdala **A2** izomēru, tad **A2** nitrē ar slāpekļskābi sērskābes klātienē, iegūto **D** izkarsē, iegūto **E** reducē ar alvu HCl

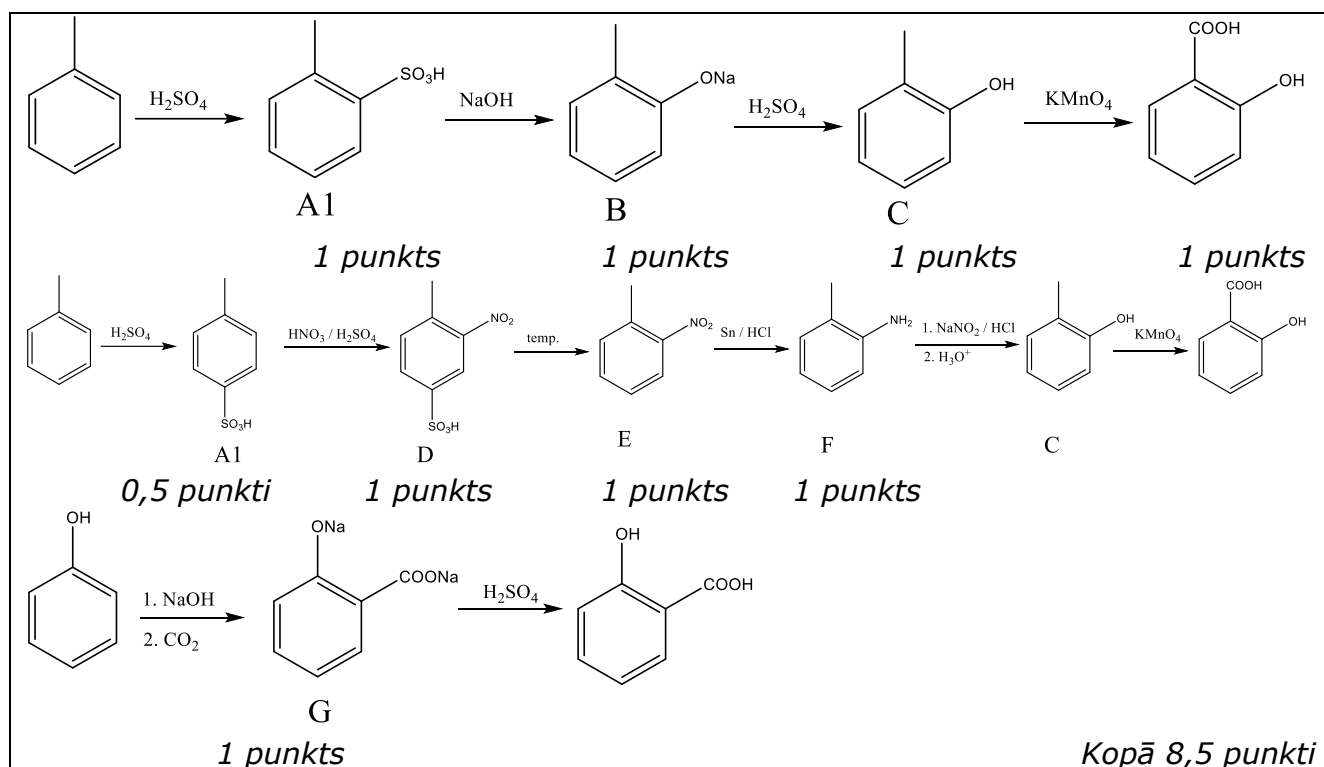
klātienē, iegūst **F**, ko apstrādā ar NaNO<sub>2</sub> HCl klātienē un tad karsē skābā vidē, iegūstot **C**, ko oksidē ar kālija permanganāta ūdens šķīdumu.



Praktiski rūpniecībā gan salicilskābe visbiežāk tiek iegūta no fenola, to sākotnēji apstrādājot ar nātrija hidroksīdu un tad ar CO<sub>2</sub>, un iegūto **G** paskābinot ar sērskābi.



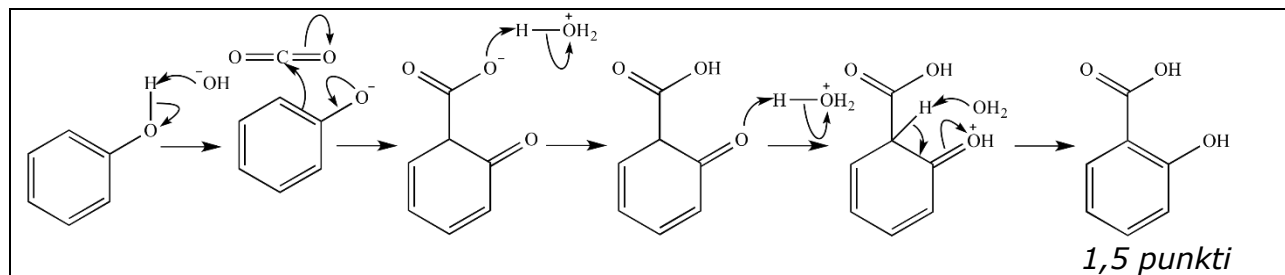
1. Uzrakstīt salicilskābes un vielu **A1**, **A2**, **B** – **G** struktūrformulas.



2. Kāds ir salicilskābes nosaukums pēc IUPAC nomenklatūras?

2-hidroksibenzoskābe 0,5 punkti

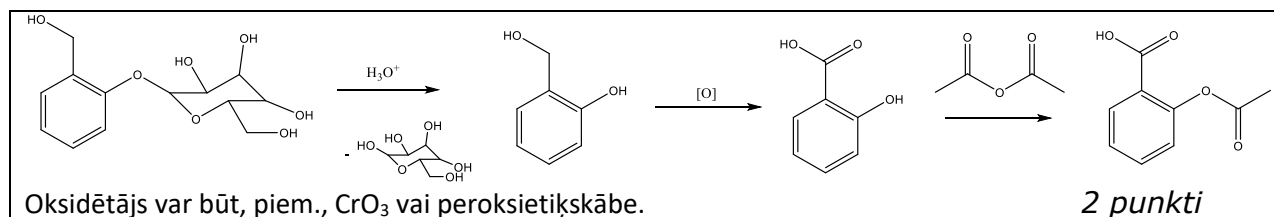
3. Piedāvāriet reakcijas mehānismu fenola pārvērtībai par salicilskābi.



4. Kādu reaģentu varētu izmantot salicilskābes pārvēršanai par aspirīnu?

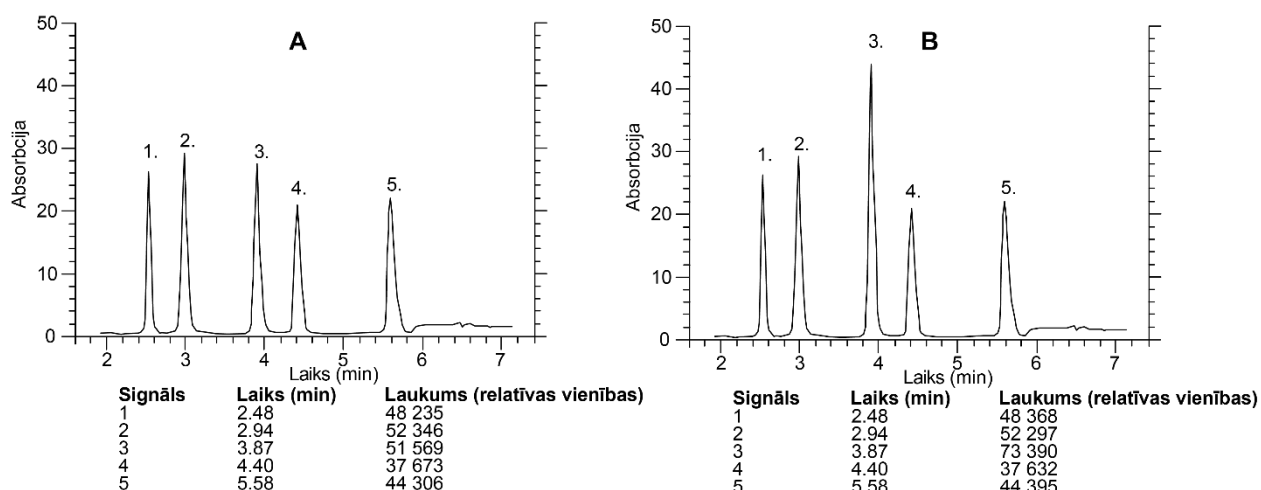
Acilējošo reaģentu, piem., etiķskābes anhidrīdu vai acetilchlorīdu 0,5 punkti

5. Uzrakstiet pārvērtību virkni, norādot nepieciešamos reģentus un uzrādot starpproduktus aspirīna iegūšanai no salicīna!



Lai noteiktu salicīna saturu visplašāk sastopamajā baltajā jeb sudraba vītola var izmantot hromatogrāfisko analīzi. Ņēma 200,0 mg gaisā žāvētas vītola mizas, tās ekstrahēja ar karstu ūdeni, ekstraktu pārnesa 25 mL mērkolbā, ko uzpildīja līdz atzīmei (šķīdums **A**). Paraugam veica hromatogrāfisko analīzi, detektēšanu veicot ar UV detektoru pie 267 nm, iegūstot attēlā pa kreisi doto hromatogrammu, kur uzdots izdalīšanas laiks (min.) un signāla laukums (relatīvās vienībās).

Papildus tam ņēma 6,02 mg salicīna standarta un to izšķīdināja 25 mL mērkolbā, ko uzpildīja līdz atzīmei (*standartšķīdums*). Ņēma jaunas 200,0 mg gaisā žāvētas vītola mizas, tās ekstrahēja ar karstu ūdeni, ekstraktu pārnesa 25 mL mērkolbā, pievienoja 5,00 mL iepriekš pagatavotā salicīna standartšķīduma, tad mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei (šķīdums **B**). Arī šim paraugam identiski veica hromatogrāfisko analīzi, iegūstot attēlā pa labi doto hromatogrammu.



6. Pēc iespējas precīzāk aprakstiet, cik vielas ietilpst vītola mizas ekstraktā.

Vītola mizas ekstraktā ietilpst vismaz 5 hromatogrāfiski atdalāmas vielas, kuras absorbē elektromagnētisko starojumu pie 267 nm.

1 punkts – 5 vielas; +0,5 punkti – hromatogrāfiski / šādos apstākļos atdalāmas; +0,5 punkti – absorbē pie 267 nm

7. Kurš signāls atbilst salicīnam? Pamatojiet!

Salicīnam atbilst 3. signāls, jo tikai tā laukums ir būtiski izmainījies, ja salīdzina parauga un parauga + standarta hromatogrammu. 1 punkts

8. Nosakiet salicīna koncentrāciju šķīdumā A (mg/mL) un masas daļu % vītola mizā! Pieņemiet, ka salicīns ekstrahējas pilnībā!

No 25 mL standartšķīduma šķīdumam B tika pievienoti 5,00 mL, kas atbilst  $\frac{6,02}{5} = 1,204$  mg salicīna.

Mizās esošā salicīna daudzumam atbilst signāla laukums 51 569, bet paraugam kurā papildus pievienots salicīns signāla laukums ir 73 390. Tātad 1,204 mg salicīna atbilst signāla laukums 21 821.

$$1,204 \rightarrow 21\ 821$$

$$x \rightarrow 51\ 569$$

Tātad no parauga izekstrahētā salicīna masa ir:

$$m(\text{salic}) = \frac{1,204 \cdot 51\ 569}{21\ 821} = 2,85\ \text{mg}$$

Tātad, salicīna koncentrācija šķīdumā A ir:

$$\gamma = \frac{m}{V} = \frac{2,85}{25} = 0,114\ \text{mg/mL}$$

Un masas daļa izžāvētās mizās ir:

$$w = \frac{m(\text{salic})}{m(\text{mizas})} \cdot 100\% = \frac{2,85}{200,0} \cdot 100\% = 1,43\%$$

3 punkti

### 3. uzdevums

### Lielais ķīmijas atklājums

12 punkti

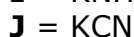
Ķīmijas attīstībā ļoti svarīga ķīmiskā reakcija tika veikta 19. gadsimta 20-tajos gados: tā bija kāda kālija sāls **A** reakcijas ar kādu hlorīdu **B**, mēģinot iegūt savienojumu **C**. Tā vietā sildot notiek starpprodukta **C** pārvēršanās par organisku vielu **D**. **D** karsējot 400 °C ar kālija karbonātu iespējams iegūt atpakaļ **A**, papildus šai reakcijā rodoties termiski nestabilam sālim **E**, kas karsējot sadalās par divām gāzveida vielām **F** un **G**, kā arī ūdeni. **F** reakcijā ar sālsskābi iegūst **B**. Sadedzinot 1,000 g **D** iegūst 0,373 L (n.a.) CO<sub>2</sub> un 0,600 g ūdens.

Rūpniecībā **D** iegūst 2 ekvivalentu **F** reakcijā ar 1 ekvivalentu **G**, sākotnēji veidojoties karboksilgrupu saturošam sālim **H**, kurš pārgrupējoties izšķēļ ūdeni un veido **D**.

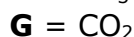
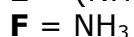
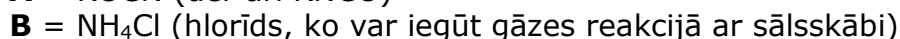
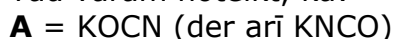
**A** iegūšanu var veikt 100 °C apstrādājot kāliju ar amonjaku, iegūstot savienojumu **I** un ūdeņradi. **I** karsējot ar oglekli 500 °C iegūst plaši zināmu toksisku savienojumu **J**, ko senāk bieži izmantoja kā indi, un ūdeņradi. Apstrādājot **J** ar 30% ūdeņraža peroksīda šķīdumu rodas **A** un izdalās ūdens. **A** visi elementi ir vienādā molārā daudzumā.

1. Uzraksti **A**, **B**, **C**, **E**, **F**, **G**, **I** un **J** ķīmiskās formulas.

Sākotnēji varam atrast, ka:



Tad varam noteikt, ka:



Par katru formulu 0,5 punkti, kopā 4 punkti

2. Uzraksti **D** un **H** struktūrformulas.

Nosakām D formulu, atrodot, ka:

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = \frac{V}{V_0} = \frac{0,373}{22,4} = 0,01665\ \text{mol}$$

$$n(H) = 2 \cdot n(H_2O) = 2 \frac{m}{M} = 2 \frac{0,600}{18,02} = 0,06659 \text{ mol}$$

Varam atrast, ka kopā šo elementu masa būs  $m = 12,01 \cdot 0,01665 + 1,01 \cdot 0,06659 = 0,267 \text{ g}$

Tātad citiem elementiem pāri paliek 0,733 g.

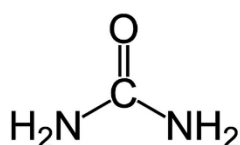
Varam ievērot, ka elementu attiecība C:H ir 1:4

Pārbaudām O un N:

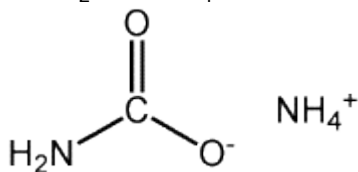
$$n(O) = \frac{0,733}{16,00} = 0,04581 \text{ mol}$$

$$n(N) = \frac{0,733}{14,01} = 0,05232 \text{ mol}$$

Redzam, ka attiecība pret oglekli O ir 2,75 un N ir 3,14, tā kā acīmredzot viela satur abus šos elementus, un pārbaudot kombinācijas nonākam, ka kombinācija ON<sub>2</sub> dod tieši 0,01665 mol, līdz ar ko **D** molekulformula ir CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O un struktūrformula:

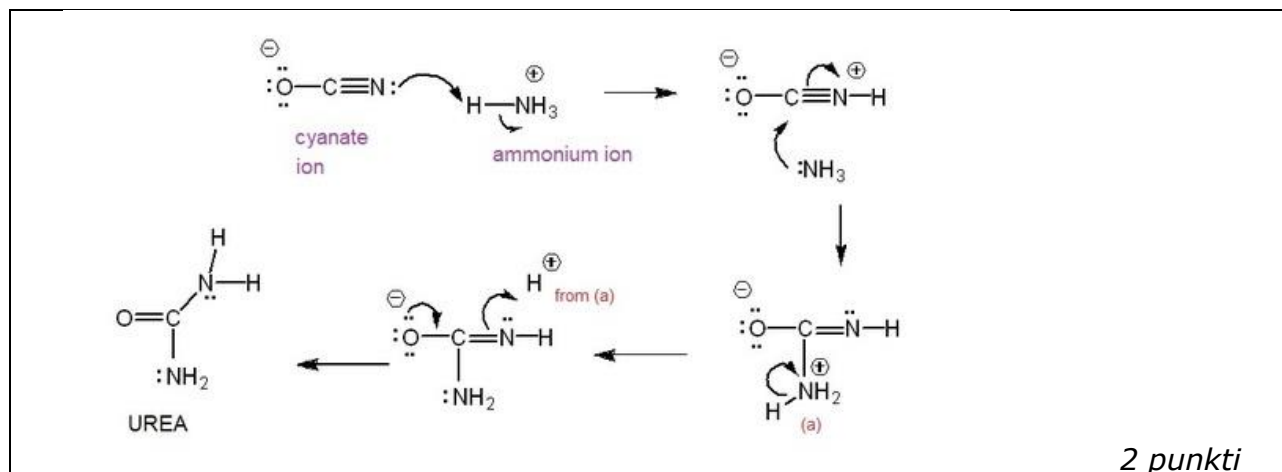


NH<sub>3</sub> CO<sub>2</sub> reakcijā var iegūt aminokarbonskābes amonija sāli H, lura molekulformula ir NH<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub> un struktūrformula:



Par katru formulu 1 punkts, kopā 2 punkti

3. Piedāvā **C** pārvēršanās reakcijas mehānismu par **D**, zinot, ka pirmais solis ir šī sāļa termiska sadalīšanās.



2 punkti

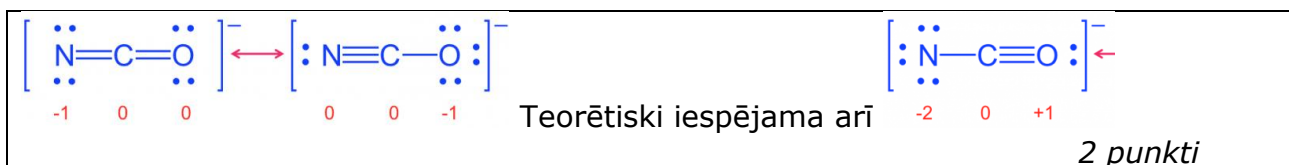
4. Kāda būtiska loma ķīmijas attīstībā ir aprakstītajai ķīmiskajai reakcijai?

Tā ir pirmā reize, kad tika pierādīts, ka organiskas vielas iespējams iegūt no neorganiskām, un apgāza līdz tam pastāvošo uzskatu, ka organiskas vielas veidojas tikai dzīvos organismos.

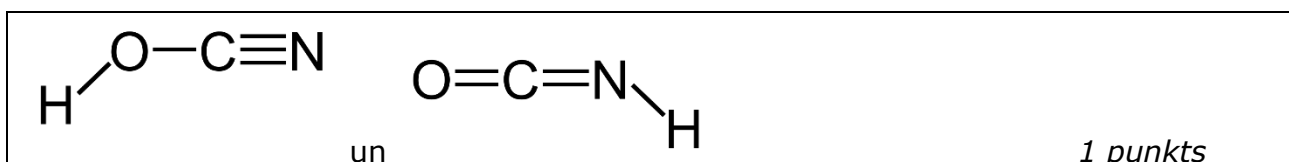
1 punkts

Zināms, ka protonējot **A** anjonu šķīdumu iespējams iegūt divas dažādas skābes, kuras turklāt veidojas attiecībā 97:3.

5. Uzraksti **A** anjona rezonanses struktūrformulas, skaidri norādot telpisko formu, elektronus un saites.



6. Uzraksti abu iegūto skābju struktūrformulas, skaidri norādot telpisko formu, elektronus un saites.



#### 4. uzdevums

#### Oksidētāju mīkla

**13 punkti**

Plaši zināms oksidētājs **A** ir spilgti dzeltenā krāsā. Analītiskajā ķīmijā šī savienojuma šķīdumu mēdz izmantot metāla **B** jonu pierādīšanai, proti, metāla **B** sāļiem reaģējot ar **A** šķīdumu rodas dzeltenas, ūdenī nešķīstošas nogulsnes **C**, kuras krāso liesmu dzeltenajā krāsā. Savienojumam **C** ir izomorfs<sup>1</sup> savienojums baltā krāsā **D**, kurš nešķīst ne ūdenī, ne skābēs un metāla **B** masas daļa savienojumā **D** ir 58,84%. Savienojums **A** sērskābā vidē pārvēršas oranžas krāsas savienojumā **E**. Reakcijas maisījumam pievienojot atšķaidītu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> šķīdumu, veidojas zilas krāsas savienojums **F**, kurš ir nestabils ūdenī, bet stabils ēterī. Savienojums **F** ir binārs savienojums, kurš satur tos pašus elementus, kuri veido savienojuma **A** anjonu, elementu masu attiecība savienojumā ir aptuveni 2:3. Dažu minūšu laikā savienojums **F** pārvēršas stabilākā savienojumā **G**, kuram raksturīga tumši zaļa krāsa.

Kāds cits oksidētājs **H** pēc uzbūves ir izomorfs oksidētājam **A**. Savienojums **H** ir sarkanvioleta kristāliska viela, kuras sastāvā ir metāls **I** ar visai neraksturīgu oksidēšanās pakāpi. Savienojums **H** ir stabils bāziskā vidē, taču nestabils ūdens šķīdumā, īpaši skābā vidē. Tas ūdenī sadalās, veidojot metāla **I** oksīdu **J**, reakcijā rodas arī skābeklis un KOH. Oksīds **J** rodas arī apdedzinot visai plaši pazīstamu minerālu, bināru savienojumu **K**, kurā metāla **I** masas daļa ir 46,55%, papildus reakcijā rodas arī gāze ar asu smaku **L**, kuru paaugstinātā temperatūrā, katalizatora klātbūtnē oksidējot, rodas gāze **M** (kas istabas temperatūrā ir viskozs šķidrums), kuru laižot cauri metāla **B** hidroksīda šķīdumam, iegūst vielu **D**. Arī oksidētājs **H** reaģē ar metāla **B** sāļu šķīdumiem, veidojot ūdenī nešķīstošas, sarkanbrūnas nogulsnes **N**.

- Noteikt savienojumus **A-L**, uzrakstīt visu aprakstīto procesu reakcijas vienādojumus, oksidēšanās-reducēšanās procesiem norādot jonu-elektronu bilanci.

A- K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>  
 B- Ba  
 C- BaCrO<sub>4</sub>

<sup>1</sup> par izomorfiem sauc savienojumus ar līdzīgām ķīmiskajām formulām un uzbūvi (piem., KNO<sub>3</sub> un KIO<sub>3</sub> – izomorfi savienojumi)



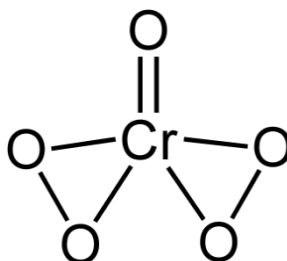
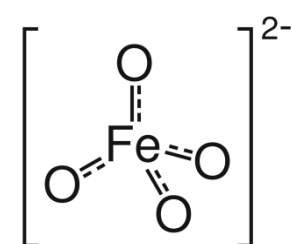
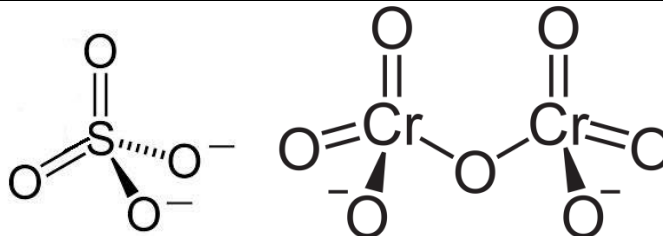
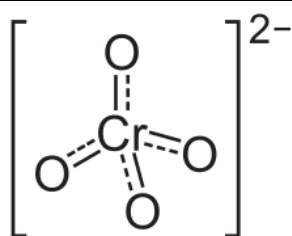
- D- BaSO<sub>4</sub>  
 E- K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  
 F- CrO<sub>5</sub>  
 G- Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>  
 H- K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>  
 I- Fe  
 J- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 K- FeS<sub>2</sub>  
 L- SO<sub>2</sub>  
 M- SO<sub>3</sub>  
 N- BaFeO<sub>4</sub>

Par katru formulu 0,5 punkti, kopā 7 punkti

- 1)  $K_2CrO_4 + Ba^{2+} \rightarrow BaCrO_4 + 2 K^+$  0,25 punkti
- 2)  $2 K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$  0,25 punkti
- 3)  $K_2CrO_4 + H_2SO_4 + 2 H_2O_2 \rightarrow CrO_5 + 3 H_2O + K_2SO_4$  0,5 punkti
- 4)  $4 CrO_5 + 6 H_2SO_4 \rightarrow 2 Cr_2(SO_4)_3 + 7 O_2 + 6 H_2O$  0,5 punkti
- 5)  $4 K_2FeO_4 + 4 H_2O \rightarrow 3 O_2 + 2 Fe_2O_3 + 8 KOH$  0,5 punkti
- 6)  $4 FeS_2 + 11 O_2 \rightarrow 2 Fe_2O_3 + 8 SO_2$  0,25 punkti
- 7)  $2 SO_2 + O_2 \rightarrow 2 SO_3$  0,25 punkti
- 8)  $SO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaSO_4$  0,25 punkti
- 9)  $K_2FeO_4 + Ba^{2+} \rightarrow BaFeO_4 + 2 K^+$  0,25 punkti

Par reakciju vienādojumiem kopā 3 punkti

Uzzīmēt savienojumu **A**, **C**, **E**, **H** anjonu uzbūvi, un savienojuma **F** uzbūvi!



Kopā 3 punkti

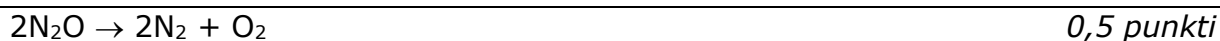
### 5. uzdevums

Paviršības cena

18 punkti

Pēteris bija nolēmis mērīt slāpekļa (I) oksīda sadalīšanās ātrumu. Šim nolūkam viņš ņēma 10,0 L lielu trauku un 25 °C to uzpildīja ar slāpekļa (I) oksīdu līdz spiediens bija 2,00 MPa. Tad viņš to strauji uzsildīja līdz 500 °C un sāka laika atskaiti, un ik pēc 10 minūtēm ņēma 1,000 mL (500 °C) parauga, ko momentāli atdzesēja līdz 25 °C.

1. Uzraksti slāpekļa oksīda sadalīšanās reakciju.



2. Aprēķini, kāds bija spiediens traukā 500 °C pirms reakcijas sākuma.

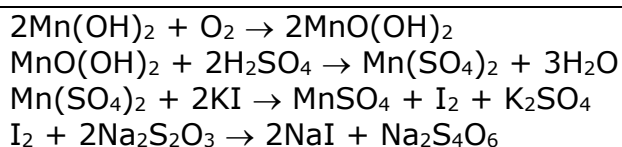
$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{2000 \cdot 10,0}{8,314 \cdot (273,15 + 25)} = 8,07 \text{ mol}$$

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{8,07 \cdot 8,314 \cdot (273,15 + 500)}{10,0} = 5187 \text{ kPa} = 5,19 \text{ MPa}$$

0,5 punkti

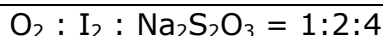
Lai noteiktu sadalīšanās reakcijas progresu, paņemto 1,000 mL gāzes izvadīja caur mangāna (II) hidroksīda šķīdumu. Šādos apstākļos skābeklis oksidēšanas reakcijā dod mangāna (IV) oksihidroksīda nogulsnes, kamēr citas gāzes ar šķīdumu nereaģē. Pēc paskābināšanas ar sērskābi mangāna (IV) oksihidroksīda nogulsnes izšķīst, veidojot mangāna(IV) sulfātu, kurš par jodu oksidē pārākumā pievienotu kālija jodīda šķīdumu, pārvēršoties atpakaļ par mangāna (II) joniem. Šādi iegūto jodu titrē ar 0,0500 M nātrija tiosulfātu ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) cietes klātienē līdz krāsojuma pazušānai, reakcijā rodoties nātrija tetratiātam  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ .

3. Uzraksti aprakstītās ķīmiskās analīzes reakciju vienādojumus!



Kopā 2 punkti

4. Nosaki kāda saskaņā ar reakciju vienādojumiem ir attiecība  $\text{O}_2 : \text{I}_2 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  šajā analīzes metodē.



1 punkts

Pēc tam Pēteris veica citu eksperimentu, kurā tādu pat slāpekļa (I) oksīda daudzumu uzkaršēja līdz 400 °C temperatūrai (kurā tas praktiski nesadalās), nodrošināja efektīvu maisīšanu, un ievietoja karstu platīna stiepli, kuru visu laiku sildīja. Uzreiz ar stieples ievietošanu sāka laika atskaiti, un ik pēc 10 minūtēm ņēma 1,000 mL (400 °C) parauga, ko momentāli atdzesēja līdz 25 °C.

Diemžēl Pēteris bija paviršs un dienas beigās vairs nekādi nespēja atcerēties, kuram no procesiem atbilda pieraksts uz lapiņas **A**, bet kurai – uz lapiņas **B**.

Lapiņa A

t, min	V(tios.), mL
10	3,60
20	7,20
30	10,80
40	14,40
50	18,00
60	21,60

Lapiņa B

t, min	V(tios.), mL
10	27,54
20	29,72
30	30,52
40	30,94
50	31,20
60	31,38

Pakāpe	Nultā	Pirmā	Otrā
Ātruma likums	$v = k$	$v = k[A]$	$v = k[A]^2$
Integrētā forma	$[A] = [A]_0 - kt$	$[A] = [A]_0 e^{-kt}$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Lineārās koordinātes	$[A] \text{ vs. } t$	$\ln[A] \text{ vs. } t$	$\frac{1}{[A]} \text{ vs. } t$

Zināms, ka ķīmiskās reakcijas ātruma atkarību no reaģenta koncentrācijas apraksta t.s. ātruma likums, un visplašāk sastopamās reakcijas ir nulltās, pirmās un otrās kārtas. To ātruma ( $v, \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}$ ) atkarību no koncentrācijas  $[A]$ , saistību ar ātruma konstanti  $k$  un no tās atvasinātās koncentrācijas izmaiņas laikā apraksta tabulā dotie vienādojumi. Tāpat dotas koordinātes, kurās koncentrācija būs lineāri atkarīga no

laika ar proporcionalitātes koeficientu (virziena koeficientu), kas vienāds ar ātruma konstanti.

5. Ar aprēķinu parādiet, kāds ir skābekļa daudzums analizētajā 1 mL parauga, un kāda attiecīgi slāpekļa (I) oksīda koncentrācija (mol/L) reaktorā pēc 10 min reakcijai uz A lapiņas. *Ignorējiet nebūtiskās izmaiņas reaktorā, kas saistāmas ar parauga paņemšanu.*

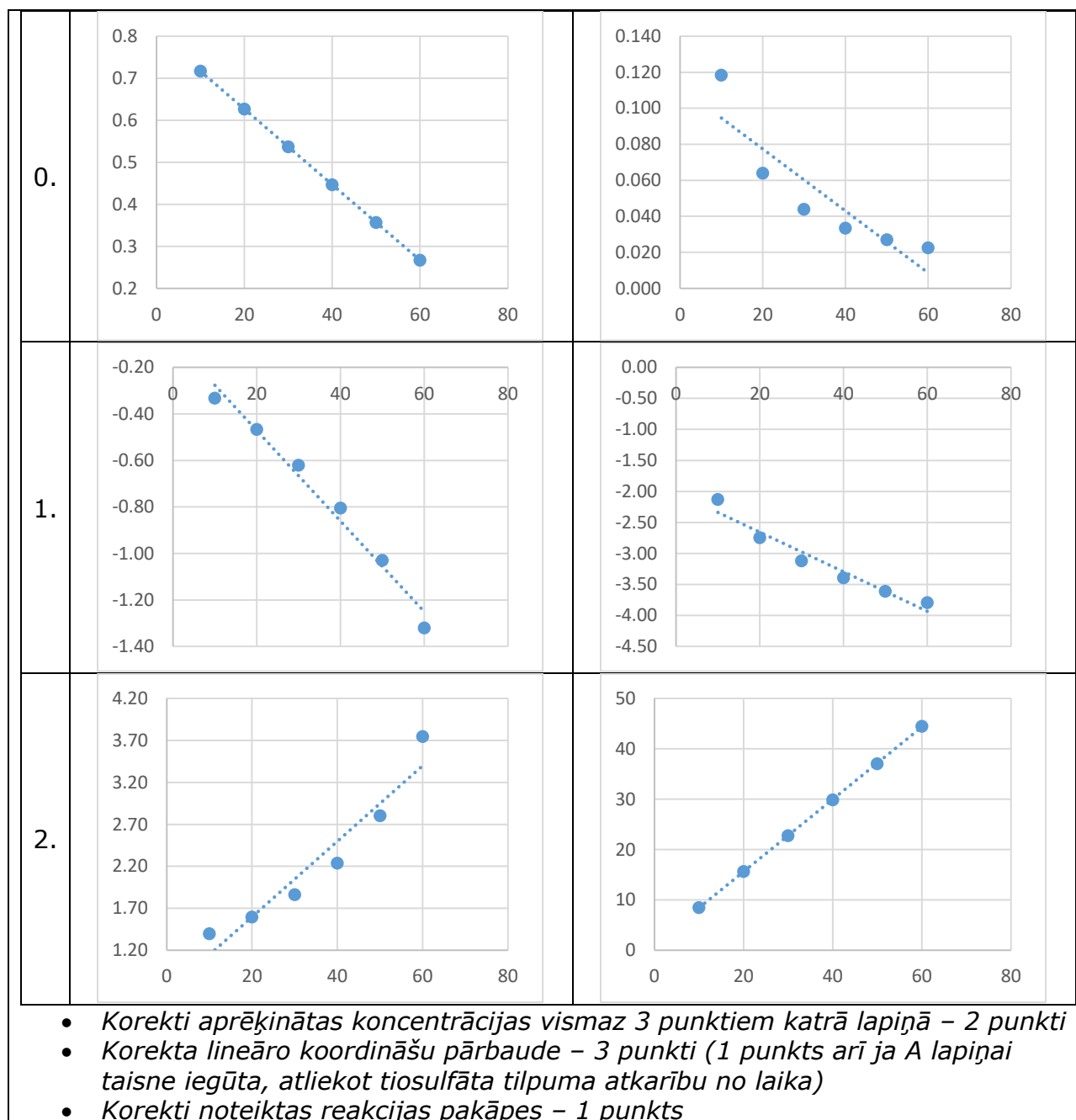
$n(tios) = C \cdot V = 0,0500 \cdot 0,00144 = 7,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	
$n(O_2) = \frac{n(tios)}{4} = \frac{7,20 \cdot 10^{-5}}{4} = 1,80 \cdot 10^{-5}$	<i>1 punkts</i>
$n(N_2O)_{izr.} = \frac{V_{reakt.}}{V_{par}} \cdot 2 \cdot n(O_2)_{par} = \frac{10,0}{0,001} \cdot 2 \cdot 1,80 \cdot 10^{-5} = 0,36 \text{ mol}$	<i>1 punkts</i>
$[N_2O] = \frac{n(sāk) - n(izr)}{V} = \frac{8,07 - 0,36}{10,0} = 0,771 \text{ mol/L}$	<i>1 punkts</i>

6. Iegūstiet (empīrisku) saistību, lai ātri noteiktu slāpekļa oksīda koncentrāciju no titrēšanas datiem visiem dotajiem eksperimentiem.

<p>Tā kā reakcijā patērētais <math>N_2O</math> daudzums ir <math>\frac{10,0}{0,001} \cdot 2 \cdot \frac{C_{tios} \cdot V_{tios}}{4}</math></p> <p>To varam ātri vienkāršot kā: <math>5 \cdot C_{tios} V_{tios} (mL) = 0,25 V_{tios} (mL)</math> (tilpumu jāizmanto mL)</p> <p>Tātad <math>N_2O</math> koncentrāciju ātri varam aprēķināt kā:</p> $\frac{8,07 - 0,25 \cdot V_{tios}}{10} = 0,807 - 0,025 \cdot V_{tios}$ <p style="text-align: center;"><i>3 punkti, iespējami arī citi korekti ne pārāk komplicēti vienādojumi</i></p>
--

7. Izmantojiet iegūtos datus un tabulā doto linearitātes nosacījumu, lai noteiktu reakcijas pakāpi uz A un B lapiņas pierakstītajiem procesiem.

Ātri varam sarēķināt $N_2O$ koncentrāciju katrā punktā (pietiktu arī ar 3 punktiem, piem., pēc 10, 30 un 50 minūtēm):									
A lapiņa					B lapiņa				
t, min	V(tios), mL	C(N <sub>2</sub> O), M	ln(C)	1/C	t, min	V(tios), mL	C(N <sub>2</sub> O), M	ln(C)	1/C
10	3.60	0.717	-0.33	1.39	10	27.54	0.119	-2.13	8.44
20	7.20	0.627	-0.47	1.59	20	29.72	0.064	-2.75	15.63
30	10.80	0.537	-0.62	1.86	30	30.52	0.044	-3.12	22.73
40	14.40	0.447	-0.81	2.24	40	30.94	0.034	-3.40	29.85
50	18.00	0.357	-1.03	2.80	50	31.2	0.027	-3.61	37.04
60	21.60	0.267	-1.32	3.75	60	31.38	0.023	-3.79	44.44
Grafiski atliekot punktus visās koordinātēs redzam, ka uz A lapiņas dati dod taisni koordinātēs $[N_2O]$ vs. laiks un atbilst nulltajai pakāpei, kamēr uz B lapiņas dati dod taisni koordinātēs $1/[N_2O]$ vs. laiks un atbilst otrajai pakāpei.									
A lapiņa					B lapiņa				



8. Mēģiniet izspriest un pamatot, kurš process tika pierakstīts uz A lapiņas, un kurš uz B lapiņas. *Padoms: platīna stieples klātienē reakcija notiek tikai uz platīna virsmas, slāpekļa (I) oksīda molekulām sorbējoties aktīvajos centros, kuru skaits ir izteikti ierobežots, salīdzinot ar traukā esošo slāpekļa (I) oksīda molekulu skaitu!*

Uz **B** lapiņas (otrās kārtas reakcija) pierakstīta reakcija 500 °C, jo reakcijas norisei nepieciešama 2 molekulu sadursme, un līdz ar to ātrums ir proporcionāls reaģentu koncentrācijai 2. pakāpē.

Uz **A** lapiņas (nulltās kārtas reakcija) pierakstīta reakcija 400 °C Pt stieples klātienē, jo reakcijas ātrumu principā nosaka tas, cik aktīvie centri ir uz Pt virsmas, un kamēr ir gana N<sub>2</sub>O molekulu, to koncentrācija nevar ietekmēt reakcijas ātrumu.

*2 punkti*

**6. uzdevums****MoOOOOoph****11 punkti**

MoOPH ir organiskajā ķīmijā lietots reaģents hidroksilēšanas reakcijās. Šo reaģentu daudz pētīja latviešu zinātnieks Edvīns Vedējs (Edwin Vedejs) (1941-2017). Reaģents sastāv no trim daļām: kāda metāla **X** peroksīda **A**, organiskajā sintēzē plaši izmantota šķīdinātāja/bāzes **B** un cita izmantota šķīdinātāja/piedevas **C**. Reaģentā MoOPH **B** un **C** ir ligandi metālam **X**.

Zināms, ka

- Peroksīdā **A** skābekļa masas daļa ir 45,46% un ir tikai viens metāla **X** atoms.
- B** ir aromātisks, slāpekli saturošs savienojums, kurš ir izoelektronisks benzolam.
- C** elementu masas daļu attiecība P : O : N : C : H ir attiecīgi 17,24% : 8,93% : 23,45% : 40,21% : 10,12%. Zināms, ka **C** sastāvā visi ūdeņraži ir ķīmiski ekvivalenti.

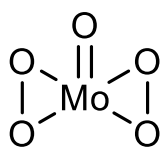
1. Noteikt metālu **X**, peroksīdu **A** un uzzīmēt peroksīda **A** struktūru.

Metālu **X** var uzminēt, izmantojot reaģenta nosaukumu vai arī aprēķinot. Izmantojot faktu, ka ir dota A skābekļa masas daļa, varam sarakstīt iespējamās struktūras un to molmasas, no kurienes var noteikt metāla molmasu.

	y	z	M(A)	M(X)	Metāls?	Atbilst?
XO	1	1	35,2	19,20	nav	
XO <sub>2</sub>	1	2	70,4	38,39	gandrīz K, bet būtu superoksīds	
XO <sub>3</sub>	1	3	105,6	57,59	nav	
XO <sub>4</sub>	1	4	140,8	76,79	nav	
XO <sub>5</sub>	1	5	176,0	95,98	Mo	jā
XO <sub>6</sub>	1	6	211,2	115,18	Gandrīz In	nevar veidot tādu oksīdu
XO <sub>7</sub>	1	7	246,4	134,38	nav	

**X** – Mo  
**A** – MoO<sub>5</sub>

(Nav svarīgi, no kuras puses risina, par kvalitatīvu risinājumu kopā 3 punkti; ja ir iegūts In vai K, tad 1 punkts.)



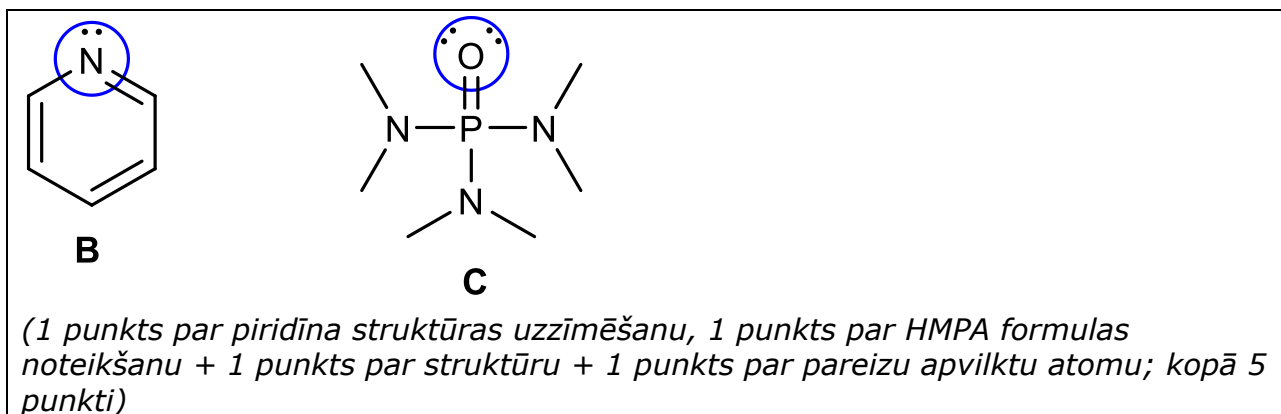
(1 punkts par korektu struktūru)

2. Noteikt ligandus **B** un **C** un uzzīmēt to struktūras. Apvilkt ligandu struktūrās atomus, ar kuriem tie saistās pie metāla **A**.

Vienīgais aromātiskais, slāpekli saturošais savienojums, kurš ir izoelektronisks ar benzolu ir piridīns (**B**).

Lai noteiktu **C**, vispirms aprēķina elementu atomu attiecību savienojumā, iegūstot P:O:N:C:H=1:1:3:6:18

Tā kā visi ūdeņraži ir ķīmiski ekvivalenti, tie visi ir saistīti ar vienu elementu. Tas nevar būt nedz P, nedz O, nedz N, jo pārāk liela attiecība. Tātad visi H saistīti ar C, veidojot CH<sub>3</sub> (metil) grupas. Tālāk jābūvē struktūra, lai O būtu divvērtīgs, P trīs vai piecvērtīgs, N būtu trīsvērtīgs. Vienīgā iespējamā struktūra dota zemāk. **C** – HMPA



3. Peroksīdu **A** iegūst, apstrādājot metāla **X** oksīdu **Y** (skābekļa masas daļa 33,34%) ar ūdeņraža peroksīdu. Uzrakstīt reakciju vienādojumu un izlikt mazākos, veselos koeficientus.

Zinot metālu, viegli aprēķināt oksīdu, tas ir  $\text{MoO}_3$ . (1 punkts par aprēķinu)

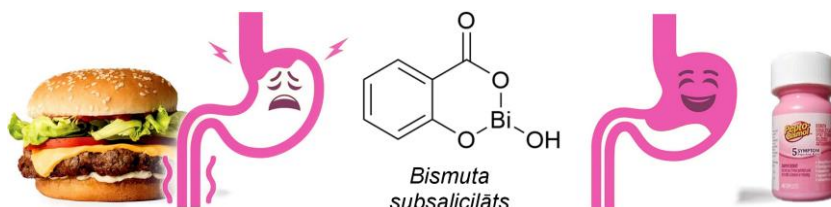
$\text{MoO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}_5 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (1 punkts par vienādojumu ar pareiziem koeficientiem; 0,5 punkti par vienādojumu bez koeficientiem)

## 7. uzdevums

### Laimīgais kuņģis<sup>2</sup>

14 punkti

*Pepto-bismol*<sup>®</sup>, līdzās *Rennie*<sup>®</sup>, ir viens no populārākajiem antacīdu grupas medikamentiem. Antacīdi mazina dedzināšanas un sāpju sajūtu kuņģī, ko izraisa paaugstināts skābes daudzums. Atšķirībā no *Rennie*<sup>®</sup>, *Pepto-bismol*<sup>®</sup> ārstē arī nelabu dūšu un caureju. *Pepto-bismol*<sup>®</sup> tablešu sastāvā cita starpā norādītas šādas vielas: bismuta subsalicilāts, mannīts, kalcijs karbonāts, šķīstošā ciete, glikoze. *Mannīts, tāpat kā glikoze, ir ūdenī ļoti labi šķīstošs cukurs.*



Dakteris Anatolijs sasmalcināja visu *Pepto-bismol*<sup>®</sup> iepakojuma saturu jeb 24 tabletes, kuru kopējā masa 39,600 g, un tām maisot uzmanīgi pievienoja 155,550 g koncentrētas sālsskābes. Viņš novēroja, ka izdalās gāze **A** un rodas baltas pārsļveida nogulsnes **B**. Kad gāzes izdalīšanās bija pilnībā beigusies, iegūtā maisījuma masa bija 193,040 g.

Balto vielu **B** nofiltrēja un izžāvēja. Veicot elementanalīzi, noskaidroja, ka **B** sastāvā ir 60,87% oglekļa, 4,38% ūdeņraža un 34,75% skābekļa.

Pēc **B** izolēšanas iegūtajam filtrātam Anatolijs pakāpeniski pievienoja alumīnija foliju. Uz alumīnija virsmas radās tumšas nogulsnes **C**, kas drīz sāka nogulsnēties trauka apakšdaļā. Kad viss alumīnijs bija izšķīdis un papildus folijas pievienošana tumšās nogulsnes vairs nerādīja, **C** nofiltrēja un izžāvēja. Anatolijs ieguva 7,272 g tumša, visai blīva pulvera.

1. Kāda skābe veidojas cilvēka kuņģī, un kāda ir tās funkcija gremošanas procesā?

<p>Kuņģī veidojas sālsskābe HCl. Tās loma ir nodrošināt proteīnu (olbaltumvielu) šķelšanu un kuņģa enzīmu (pepsīna) normālu funkcionēšanu. Skāba vide samazina arī infekciju risku un kavē mikroorganismu attīstību.</p>	<p>0,5 p – nosaukta skābe vai formula 0,5 p – nosaukta vismaz viena funkcija</p>
--	--

2. Kas ir vielas **A**, **B** un **C**?

<p><b>A</b> – oglekļa dioksīds CO<sub>2</sub>, <b>B</b> – salicilskābe C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (vai struktūrformula), <b>C</b> – bismuts Bi</p> $n_C : n_H : n_O = \frac{60.87}{12.01} : \frac{4.38}{1.01} : \frac{34.75}{16.00} = 5,07 : 4,34 : 2,17$ $5,07 : 4,34 : 2,17 \approx 2,33 : 2,00 : 1,00$ <p>Empīriskā formula, kas atbilst šādai atomu skaita attiecībai, ir <b>C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub></b>, kas atbilst salicilskābei. Kā aromātiskam savienojumam tai raksturīga arī zema šķīdība ūdenī</p>	<p>1 p 1 p 1 p  (par katru nosauktu vielu vai tās formulu 1 p)</p>
---	--

3. Uzraksti tekstā aprakstīto ķīmisko reakciju vienādojumus!

<p>CaCO<sub>3</sub> + 2HCl → CaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub></p> <p>BiCl<sub>3</sub> + Al → Bi + AlCl<sub>3</sub></p>	<p>0,5 p – pareizs vien.  1 p – pareizs vien., ieskaita arī molekulformulas lietojumu  1 p  Par Al un HCl r-ju ptus nedod</p>
--	---

4. Pie kādas vielu klases pieder bismuta subsalicilāts?

<p>Sāļi, bāziskie sāļi. Gan karbonskābes, gan fenoli veido sāļus. Bismuta subsalicilāts satur abas funkcionālās grupas – karboksilāta un fenolāta grupu.</p>	<p>1 p – nosauc vismaz vienu no klasēm</p>
--	--

5. Aprēķini, kādu masu bismuta subsalicilāta satur viena *Pepto-bismol*<sup>®</sup> tablete!

$n_{Bi\ sub\ sal.} = n_{Bi} = \frac{7,272}{208,98} = 0,03480\ mol$ $m_{Bi\ sub\ sal.} = nM = 0,03480 \cdot 362,09 = 12,60\ g$ $m_{Bi\ sub\ sal.}\ tabletē = 12,60 : 24 = 0,5250\ g = 525\ mg$	<p>1 p – Bi daudzums  1 p – stehiometrija/Bi subsal. masas apr.  0,5 p – Bi subsal. Masas tabletē apr.</p>
---	--

6. Kādu **B** masu Anatolijs teorētiski varēja iegūt šajā eksperimentā?

$n_{salicilsk.} = n_{Bi\ sub\ sal.} = 0,03480\ mol$ $m_{salicilsk.} = nM = 0,03480 \cdot 138,12 = 4,81\ g$	<p>0,5 p – salicilsk. daudzums/stehiometrija  0,5 p – masas aprēķins</p>
--	--

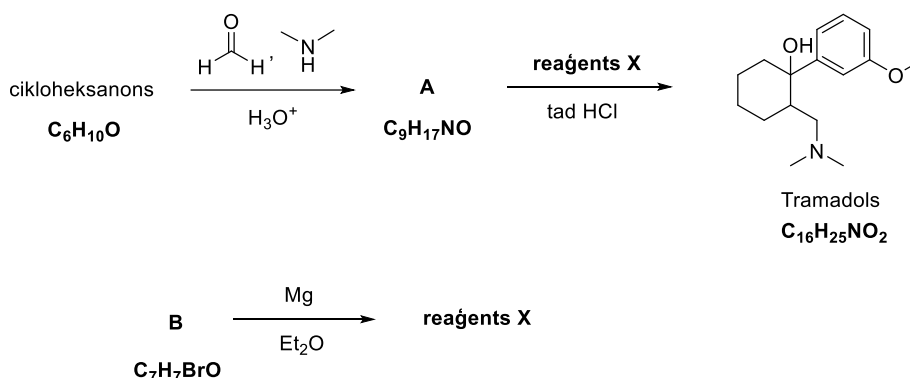
7. Kas bez bismuta subsalicilāta ir otra aktīvā viela *Pepto-bismol*<sup>®</sup> sastāvā, un kāda tās masa vienā tabletē?

<p>Kalcija karbonāts CaCO<sub>3</sub> ir otra aktīvā viela, tā mazina kuņģa sulas skābumu CaCO<sub>3</sub> masu iegūst no izdalītā CO<sub>2</sub> daudzuma. Visu tabl. un konc. sālsskābes masa: m = 155,550 + 39,600 = 195,150 g Pēc gāzes izdalīšanās šī masa samazinājusies; CO<sub>2</sub> masa:</p>	<p>0,5 p – nosauc CaCO<sub>3</sub> kā akt. vielu 0,5 p – CO<sub>2</sub> masa  1 p – CO<sub>2</sub> daudzums un CaCO<sub>3</sub> daudzums</p>
--	--

$m \text{ CO}_2 = 195,150 - 193,040 = 2,110 \text{ g}$ $n \text{ CO}_2 = m : M = 2,110 : 44,0 = 0,0480 \text{ mol} = n \text{ CaCO}_3$ $m (\text{CaCO}_3 \text{ tabletē}) = n \cdot M : 24 = 0,0480 \cdot 100,1 : 24 = 0,200 \text{ g}$ $= \mathbf{200 \text{ mg}}$	1 p – masas aprēķins tabletē
--	------------------------------

**8. uzdevums****No pain, no gain****12 punkti**

Tramadols ir sintētisks opioīdu klases pretsāpju līdzeklis, kurš ir kodeīna analogs un līdzīgi kā citi opioīdi, piemēram, morfīns un kodeīns, iedarbojas uz specifiskiem opioīdu receptoriem. Šajā uzdevumā apskatīsim šī pretsāpju līdzekļa sintēzi. Sintēze sākas no cikloheksanona, kuram pievienojot formalīnu (formaldehīda šķīdumu ūdenī) un dimetilamīnu, iegūst amīnu **A**, kurš savukārt reakcijā ar **reaģentu X**, veido Tramadolu. **Reaģentu X** savukārt iegūst, aromātiska savienojuma **B** reakcijā ar Mg.



1. Uzzīmēt savienojumu **A**, **B**, **reaģenta X** un **cikloheksanona** struktūrformulas.

<b>A</b> (2 punkti) 	<b>B</b> (2 punkti) 
<b>Reaģents X</b> (2 punkti) 	<b>Cikloheksanons</b> (1 punkts) 

**Reaģents X** ir jāiegūst un jāuzglabā inertas gāzes atmosfērā, jo tas nav stabils gaisā.

2. Uzzīmēt struktūru organiskajam savienojumam **C**, kurš veidojas, ja **reaģents X** nokļūst saskarē ar ūdeni.

<p>(2 punkti)</p>
-------------------

3. Noteikt, cik hirālu oglekļa atomu ir Tramadolā un cik ir iespējamu optiski aktīvu izomēru (stereoizomēru)?



Ir 2 hirāli oglekļi ( $sp^3$  atomi, kuriem visi aizvietotāji atšķirīgi). Stereoizomēru skaits= $2^2=4$  (*SS,RS,SR,RR*)  
(1 + 1 punkts tikai par atbildi, nav nepieciešami skaidrojumi).

4. Tramadols komerciāli ir pieejams kā hidrohlorīds (*Tramadoli hydrochloridum*). Uzrakstīt 1 iemeslu, kādēļ Tramadolu būtu nepieciešams pārveidot par hidrohlorīdu.

- i) Tā kā Tramadols ir bioaktīva viela, tai svarīga ir šķīdība ūdenī, lai nodrošinātu efektīvu darbību organismā. Amīnu pārveidošana par hidrohlorīdu padara to polārāku un labāk šķīstošu ūdenī.
- ii) Dažkārt amīni ir eļļas, pārveidošana par hidrohlorīdu (cietu vielu) palīdz savienojuma uzglabāšanā, apstrādē, attīrīšanā utt.

(1 punkts, der jebkurš no šiem vai kāds cits loģisks secinājums)