



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 61. ķīmijas olimpiādes uzdevumi 12. klasei

Kopā: 135 punkti

1. uzdevums

C vitamīna medības

12 punkti

Zināms, ka citrusaugļi ir labs C vitamīna avots ziemā. Kāda aizrautīga pētniece vēlējās noskaidrot, kurā no citrusaugļiem C vitamīna ir vairāk - apelsīnos vai greipfrūtos. Viņas rīcībā bija 20 g greipfrūta un 20 g apelsīna sulas parauga. Attiecīgi apstrādājot paraugus viņa ieguva divus nezināmas koncentrācijas C vitamīna jeb askorbīnskābes šķīdumus, kurus atšķaidīja līdz 100 mL tilpumam. 20 mL atšķaidītā parauga viņa pievienoja 20 mL šķīdumu, kas pagatavots jodu šķīdinot KI šķīdumā un kurā joda molārā koncentrācija ir 0,0100 mol/L. Lai noskaidrotu pēc reakcijas pāri palikušā joda koncentrāciju, viņa abus iegūtos šķīdumus titrēja ar 0,01000 mol/L nātrija tiosulfāta šķīdumu. No apelsīniem iegūtā askorbīnskābes parauga titrēšanai tika patērēti 37,44 mL nātrija tiosulfāta šķīduma, savukārt no greipfrūtiem iegūtā parauga titrēšanai - 38,56 mL.

1. Zināms, ka askorbīnskābe ar jodu piedalās oksidēšanās reducēšanās reakcijā, nosakiet oksidētāju un reducētāju!
2. Kāpēc pētniece jodu šķīdināja kālija jodīda šķīdumā?
 - a) Joda šķīdība ūdenī ir vāja, taču KI šķīdumā- ievērojami labāka;
 - b) Kālija jodīds palīdz nodrošināt reakcijas norisei nepieciešamo pH;
 - c) Kālija jodīds samazina joda gaistamību.
3. Uzrakstiet reakcijas vienādojumu, jodam reaģējot ar nātrija tiosulfātu! Kāda ir koeficientu summu šajā vienādojumā?
4. Kāds ir neizreaģējušā joda daudzums apelsīna parauga šķīdumā, pirms titrēšanas ar nātrija tiosulfātu?
5. Kāds ir neizreaģējušā joda daudzums greipfrūtu parauga šķīdumā, pirms titrēšanas ar nātrija tiosulfātu?
6. Kāds ir askorbīnskābes daudzums apelsīna paraugā, ko titrēja?
7. Kāds ir askorbīnskābes daudzums greipfrūtu paraugā, ko titrēja?
8. Cik mg askorbīnskābes satur 100 g apelsīnu? Cik mg askorbīnskābes satur 100 g greipfrūtu?
Pieņemiet, ka tā koncentrācija sulā ir tāda pati kā citās augļa daļās!
9. Kuram no augļiem C vitamīna saturs ir lielāks? Cik doto augļu būtu jāapēd dienā, lai sasniegtu ieteicamo C vitamīna dienas devu (80 mg), ja zināms, ka viena apelsīna vidējais svars ir 130 g, bet greipfrūtam tas ir 235 g? Atbildi uzdodiet vesela skaitļa veidā!

Savā starpā gāzveida stāvoklī 250 °C vara katalizatora klātbūtnē reaģējot divām vienkāršām vielām X un Y veidojas gāzveida viela A. Kādai citai vielai B reaģējot ar X arī veidojas viela A. Toties X un Y reaģējot 300 °C vara katalizatora klātbūtnē rodas B. Viela B veidojas arī vielai A reaģējot ar Y 200 °C. Šai vielai B reaģējot ar elementu Y 25 MPa spiedienā 350 °C rodas viela C. Sālim D reaģējot ar vienkāršo vielu Y 200 °C rodas viela C un sāls E. Sālī D metāla masas daļa ir 52,44%, savukārt sālī E metāla masas daļa ir 67,30%.

A ir gaistošs savienojums, kurš istabas temperatūrā ir bezkrāsaina gāze, un tā ir stabila arī augstākās temperatūrās. Atdziestojot to līdz -100 °C A kondensējas kā gaiši dzeltens šķidrums. A ir labs fluorējošs reaģents, kurš reaģējot ar metāliem un nemetāliem veido attiecīgo sāli un procesā izdala gāzi X.

B ir bezkrāsaina, indīga, kodīga un reaģētspējīga gāze, kuras reakcijas var būt eksplozīvas. Tā kondensējas kā gaiši zaļgani dzeltens šķidrums.

C ir bezkrāsaina gāze un spēcīgs fluorējošs reaģents, kurš reaģē ar visiem elementiem, izņemot skābekli, slāpekli, cēlgāzes un fluoru.

1. Uzraksti vienkāršo vielu X, Y un vielu A - E ķīmiskās formulas!

Kā jau minēts, viela A ir labs fluorējošs reaģents, kurš reaģējot ar metāliem un nemetāliem veido attiecīgo sāli un procesā izdala gāzi X. A reaģējot ar metālu F veido savienojumu G. Savienojumā G metālam F ir augstākā oksidēšanās pakāpe, un metāla masas daļa tajā ir 61,72%.

Izmantojot C ir iespējams fluorēt metālu H, iegūstot savienojumu I. Šajā reakcijā kā otrs produkts rodas savienojums B. 1,00 g H fluorēšanu veica 120 °C, metālu ievietojot ar C pildītā 1,00 L kolbā, kurā spiediens bija 200,0 kPa. Pēc pilnīgas reakcijas norises spiediens kolbā palielinājās līdz 213,75 kPa, kamēr atdziestojot kolbu līdz istabas temperatūrai uz tās sienām izgulsnējās 1,479 g I.

2. Uzraksti metālu F, H un vielu G, I ķīmiskās formulas!

3. Ar ko īpašs ir metāls F?

- Tam ir visaugstākā kušanas un vārīšanās temperatūra no visiem elementiem
- Tam ir viszemākā kušanas temperatūra no visiem elementiem
- Tam ir vislielākais blīvums no visiem elementiem
- Tam ir vismazākais blīvums no visiem elementiem
- Tas ir visdārgākais no dabā brīvā formā sastopamajiem elementiem
- Tas ir Zemes garozā visizplatītākais metāls
- Tas ir metāls, kas mūsdienās kļūst arvien pieprasītāks, jo ir būtiska izejviela skārienjutīgo ekrānu ražošanā
- Tas ir metāls, kura daudzums Zemes kodolā ir vislielākais
- Tas ir metāls, kura daudzums Zemes ūdeņos (jūrās, okeānos) ir vislielākais

Ķīmijas laboratorijā bija atrasti nezināmi kristāli **A** pelēki-melnā krāsā, kuri nešķīst ūdenī. Gribot uzzināt to sastāvu, laborants nosvēra 21,33 gramus kristālu un apstrādāja ar atšķaidītu slāpekļskābi lielā pārākumā. Kristāli pilnībā izšķīda, bet šķīdums nokrāsojās brūnā krāsā un bez slāpekļskābes saturēja vēl ķīmiskajā reakcijā iegūtas vielas **B** un **C**. Iegūto šķīdumu sadalīja 3 vienādās daļās **1**, **2** un **3**.

Pirmajai daļai **1** pievienoja kālija sārma šķīdumu. Šķīdums nokrāsojās spilgti dzeltenā krāsā, ko noteica vielas **D** veidošanās, un nogulsnējās zilās nogulsnes **E**, kuras karsējot pārvērtās par melnu pulveri **F**.

Otro daļu **2** apstrādāja ar kālija jodīda šķīdumu un karsēja līdz vārīšanās temperatūrai. Izdalījās violeti tvaiki **G**, šķīdums nokrāsojās zaļā krāsā un veidojās brūnas nogulsnes, kas saturēja vielas **H** un **I**. Nogulsnes nofiltrēja, noskaloja ar nātrija tiosulfāta šķīdumu, kā rezultātā tās kļuva baltas un saturēja vairs tikai **H**, pēc tam nogulsnes izžāvēja un nosvēra. Nogulšņu masa bija 4,2975 g un tās saturēja 33,51% (masas daļa) metāla **J**. Baltās nogulsnes pilnībā izšķīdināja nātrija tiosulfāta šķīduma pārākumā, iegūstot komplekso savienojumu **K**.

Trešajai daļai **3** pievienoja NaBr šķīdumu un iegūto maisījumu karsēja. Kad šķīdums atdzisa, tas noslāņojās, un viens no slāņiem bija sarkanbrūns šķidrums **L**. Iegūtajam šķīdumam pievienoja koncentrētu amonjaka šķīdumu, kā rezultātā šķīdums kļuva zils un nogulsnējās pelēki-zaļās nogulsnes **M**. Karsējot **M** ieguva 3,42 g zaļa pulvera **N**, kas satur 68,42% (masas daļa) metāla **O**.

1. Uzrakstiet vielu **B** - **O** ķīmiskās formulas.
2. Aprēķiniet un uzrakstiet savienojuma **A** molekulformulu!
3. Uzrakstiet un izlieciet mazākos, veselos koeficientus reakcijām:
 - a) **B** un **C** iegūšana no **A**
 - b) **L** iegūšanas reakcija

4. uzdevums

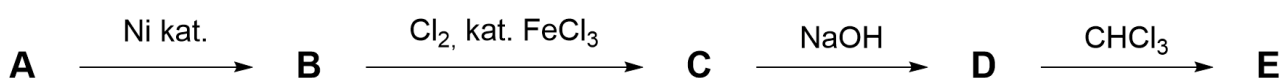
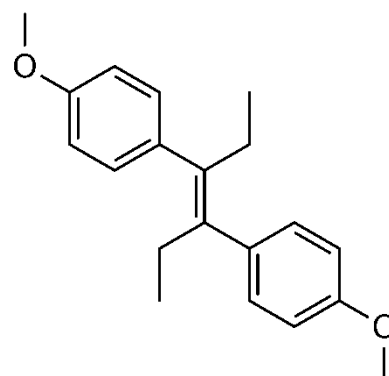
Dimestrols

17 punkti

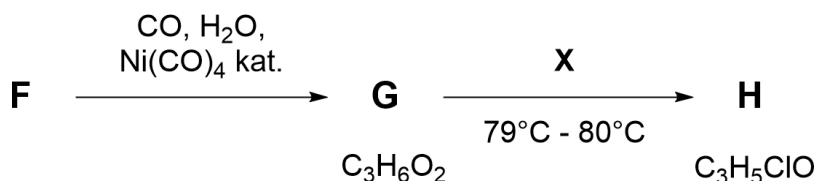
Dimestrols ir sintētisks nesteroīdais estrogēns. To klīniski izmanto kā hormonālo terapiju novēlota sieviešu pubertātes, hipogonādisma, menopauzes un pēcmenopauzes simptomu gadījumos.

Dimestrola izejvielas sintēze iespējama no divām vielām A un F. Viela A agrāk bija galvenais organisko ķīmisko vielu avots ķīmiskajā rūpniecībā. To pagatavoja, hidrolizējot kalcija karbīdu. F viela ir vienkāršākais alkēnu pārstāvis.

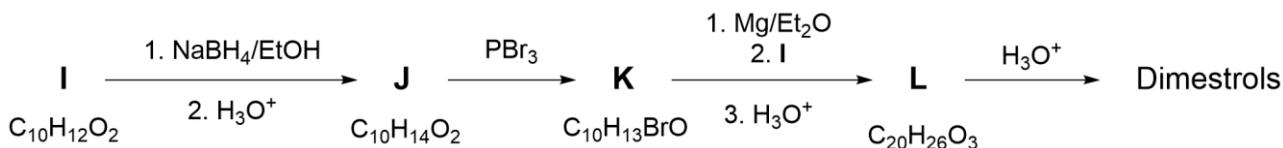
Vielai A trimerizējoties niķeļa katalizatora klātbūtnē iegūst vielu B. Vielai B izlaiž cauri Cl_2 FeCl_3 katalizatora klātbūtnē, iegūstot vielu C, kurai pievieno NaOH šķīdumu, iegūstot vielu D. Vielu D apstrādājot ar metilhlorīdu iegūst vielu E.



Pievienojot vielai F CO un H_2O niķeļa karbonila klātienē iegūst vielu G, kurai piemīt skābas īpašības. Hlorējot vielu G ar vielu X $79-80^\circ\text{C}$ temperatūrā (līdzīga skābeņskābei, tikai OH grupas tiek aizvietotas ar hlora atomu), tiek iegūta viela H.



Reaģējot vielai E ar vielu H AlCl_3 klātbūtnē, tiek iegūta viela I, kur atzarojumi atrodas pretējās pusēs. Reducējot vielu I ar NaBH_4 etanolā un apstrādājot ar paskābinātu ūdens šķīdumu, veidojas viela J. Bromējot vielu J ar PBr_3 veidojas viela K, kur reducētā vieta tiek aizvietota ar bromu. Pievienojot vielai K magniju dietilēterī, veidojas savienojums ar bāziskām īpašībām. Tālāk šai vielai pievieno I, un galā pievieno pievieno skābes šķīdumu, veidojoties vielai L. Pie vielas L pievienojot skābes šķīdumu notiek reakcija pēc E1 mehānisma, veidojoties dimestrolam.

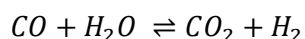


1. Uzzīmējiet vielu A-L un X struktūrformulas!
2. Kādus citus katalizatorus var izmantot reakcijā B uz C un F uz G?
3. Uzzīmējiet mehānismu reakcijai B uz C!
4. Uzzīmējiet mehānismu reakcijai L uz Dimestrolu!
5. Uzraksti mehānismu reakcijai starp E un H, kurā veidojas I!
6. Kādi starpsavienojumi veidojas reakcijā K uz L?

Laboratorijā uz galda Elza atrada burciņu ar kādu baltu kristālisku vielu, ko apzīmēsim kā **A**. Karsējot **A** 80 °C izdalās 1 ekv. ūdens un rodas **B**, ko turpinot karsēt 210 °C izdalās vēl 1 ekv. ūdens un rodas **C**. To karsējot 480 °C tas izdala 1 ekv. oglekļa monoksīda un rodas **D**, kas savukārt 780 °C sadalās par 1 ekv. **E** un 1 ekv. oglekļa dioksīdu. Zināms, ka **E** ir binārs savienojums, kurā elementi atrodas vienādā molārā attiecībā. Pārvērtībā no **D** par **E** cietās vielas masa samazinājās par 44,0%. Tai pat laikā pēc pilna pārvērtības cikla no **A** par **E** cietās vielas masa samazinājās par 65,8%.

1. Uzraksti vielu **A** - **E** ķīmiskās formulas.
2. Pie kādas savienojumu klases pieder **A** un **B**? Zināms, ka **C** - **E** pie šīs savienojumu klases nepieder.
3. Kādas skābes sāls ir **A**?
4. Piedāvāriet paņēmienu **A** iegūšanai, zinot, ka šis sāls ir mazšķīstošs! Uzrakstiet ķīmiskās reakcijas vienādojumu(-s)!

Visas trīs izdalītās vielas iesaistās ķīmiskajā līdzsvarā:



Jums doti līdzsvarā iesaistīto vielu termodinamiskie parametri:

Savienojums	$\Delta_f H^\circ_{298,15K}$, kJ·mol ⁻¹	$S^\circ_{298,15K}$, J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
CO _(g)	-110,5	195,7
H ₂ O _(g)	-241,8	185,8
CO _{2(g)}	-388,5	213,8
H _{2(g)}	0	130,7

5. Aprēķināt reakcijas entalpiju $\Delta_r H^\circ$ un entalpiju $\Delta_r S^\circ$ 298,15 K temperatūrā!
6. Aprēķināt reakcijas Gībsa enerģiju 298 K temperatūrā!
7. Aprēķināt reakcijas līdzsvara konstanti 298 K un 780 °C temperatūrā! Pieņemiet, ka reakcijas entropija un entalpija nav atkarīga no temperatūras!
8. Aprēķināt temperatūru, kurā reakcijas līdzsvara konstante ir 1,00!

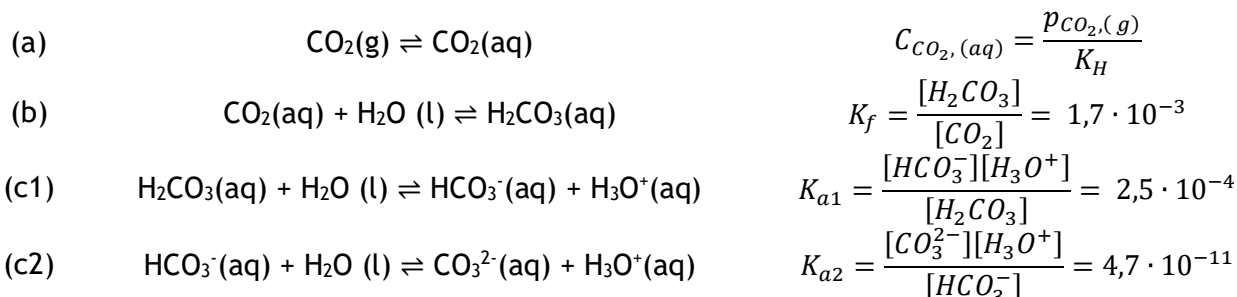
Šīs reakcijas līdzsvara konstantes vienādojums ir

$$K_{eq} = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

Augstāk aprakstīto **A** sadalīšanās reakciju veica noslēgtā 2,00 L traukā, kas sākotnēji tika vakuums. Pēc pilnīgas sadalīšanās 780 °C spiediens traukā bija tieši 4,00 bar.

9. Aprēķini kāds bija maisījuma sastāvs pēc līdzsvara iestāšanās moldaļās. Ja nenoteicāt, kāda ir reakcijas līdzsvara konstante 7. punktā, izmantojiet, ka tā ir 1,28. Sadalīšanās produkta **E** tilpumu ignorējiet! Tāpat ignorējiet to, ka trauku pirms reakcijas pilnīgi vakuums nav iespējams.
10. Aprēķini, kāda bija sākotnēji ņemtā **A** masa!

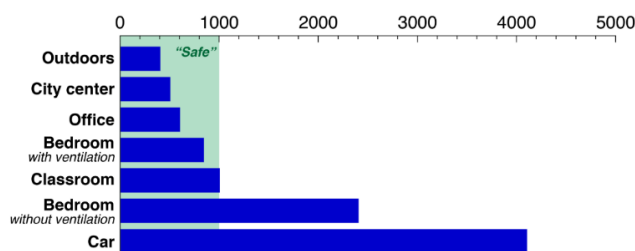
Oglekļa dioksīda šķīšanu ūdenī varam saistīt ar ķīmisko līdzsvaru virkni: (a) oglekļa dioksīda šķīdības līdzsvars, (b) šķīdumā esoša oglekļa dioksīda pārvēršanās par ogļskābi, (c) ogļskābes disociācija, kas norit divās stadijās.



Oglekļa dioksīda spiedienu un koncentrāciju piesātinātā šķīdumā saista Henrija vienādojums, un oglekļa dioksīda Henrija konstante K_H ir $2980 \text{ kPa} \cdot \text{M}^{-1}$.

Kādā pilsētas ūdenstilpnē rūpnīcas tuvumā noteica kopējo karbonātu koncentrāciju ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$). Atmosfēras spiediens parauga ņemšanas brīdī bija $0,985 \text{ bar}$. Paņēma ūdens paraugu un sākumā nomērīja tā pH, kas bija $5,85$. Pēc tam $1,00 \text{ L}$ paņemtā parauga pakāpeniski pārākumā pievienoja nātrija hidroksīda šķīdumu, pārvēršot visas šķīduma esošās karbonātu formas vienā. Pēc tam šķīdumam pievienoja kalcija hlorīda šķīdumu, novērojot baltu nogulšņu veidošanos. Kad papildus kalcija hlorīda pievienošana vairs neizraisīja nogulšņu veidošanos, nogulsnes nofiltrēja un noteica, ka to masa pēc izžāvēšanas ir $21,5 \text{ mg}$.

1. Kādā formā tika pārvērstas visas karbonātu formas pēc nātrija hidroksīda šķīduma pievienošanas?
2. Nosakiet, kāda ir kopējā karbonātu koncentrācija ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$).
3. Nosakiet kāda ir CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- un CO_3^{2-} koncentrācija šajā paraugā? Kāds ir procentuālais katras formas daudzums šajā šķīdumā.
4. Ja ignorē ķīmiskos līdzsvarus un pieņem ka notiek tikai neapgriezeniskas ķīmiskās reakcijas, kāds bija 12 M nātrija hidroksīda šķīduma tilpums, kas bija jāpievieno?
5. Izmantojiet Henrija vienādojumu, lai atrastu, kāds ir oglekļa dioksīda parciālais spiediens (kPa) un koncentrācija (ppm jeb m.d.) gaisā.
6. Vai ir pamats domāt, ka rūpnīcas tuvumā gaiss ir piesārņots, ja salīdzina to ar vidējam oglekļa dioksīda koncentrācijas vērtībām dažādās vidēs, kas dots zemāk?



Noslēgtā traukā svaigam identiskam ūdens paraugam pievienoja koncentrētu nātrija hidroksīda šķīdumu, novēršot ogļskābās gāzes izdalīšanos.

7. Kādam pēc hidroksīda pievienošanas jābūt šķīduma pH, lai 99% no kopējā karbonātu satura būtu tieši karbonātu CO_3^{2-} formā? *Šķīduma tilpuma maiņu ignorējiet! Līdz ar to kopējā karbonātu koncentrācija saglabājas identiska kā iepriekš noteiktā / izmantotā!*
8. Vai ir korekti pieņemt, ka varam ignorēt šķīduma tilpuma izmaiņas, ja pievieno 12 M nātrija hidroksīdu?

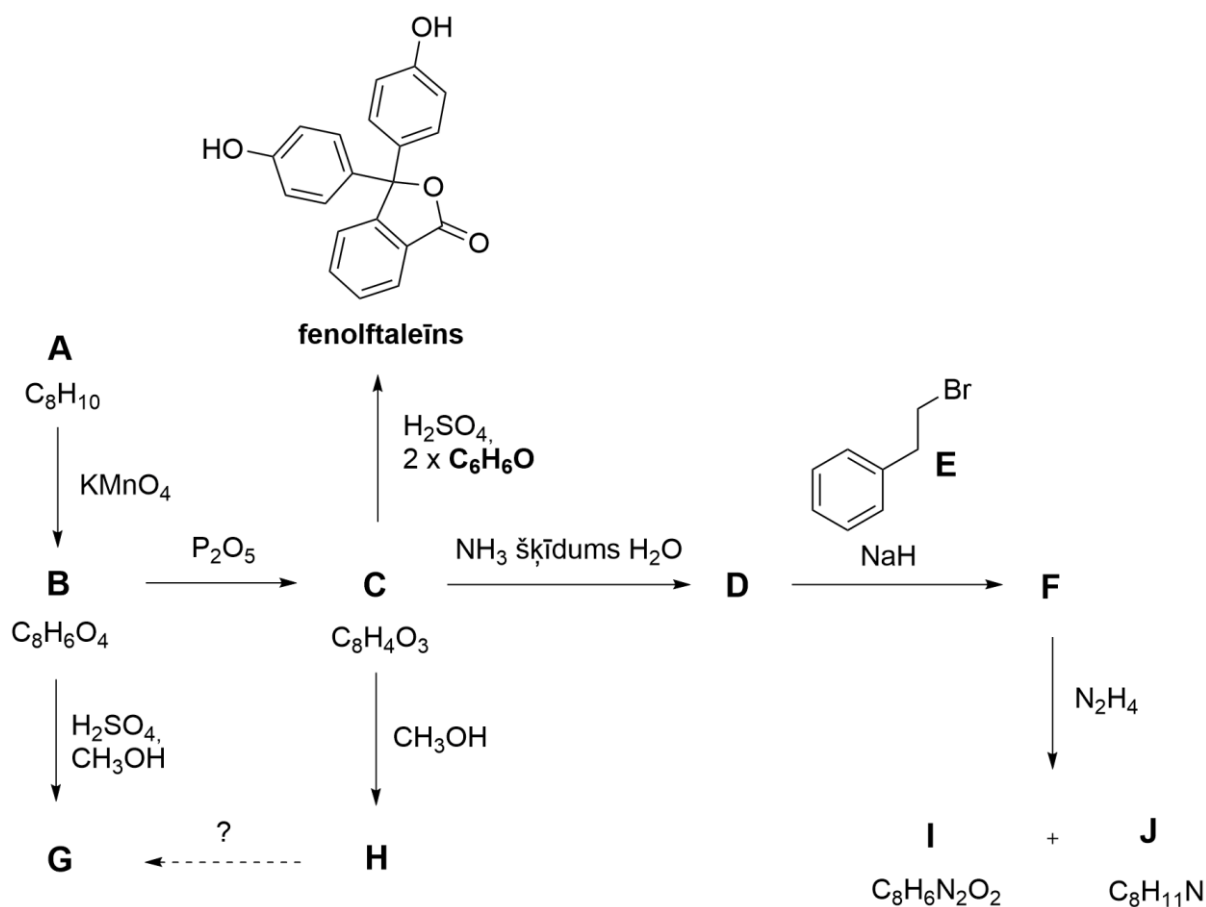
Savienojums **C** ir svarīgs būvbloks ļoti daudzu dažādu vielu, piemēram, fenolftaleīna sintēzē. Vienkāršākais veids savienojuma **C** iegūšanai (shēmā zemāk) ir aromātiskā ogļūdeņraža **A** reakcijā ar KMnO_4 iegūstot savienojumu **B**, un tad **B** apstrādājot ar P_2O_5 . Gan no **B**, gan **C** ir iespējams iegūt daudzus noderīgus savienojumus, kuri parādīti shēmā zemāk.

Savienojumam **C** ir līdzīgs savienojums **D**, kura visizplatītākais pielietošanas veids ir demonstrēts reakcijā ar NaH un **E**, kā arī **F** reakcijā ar N_2H_4 , iegūstot **I** un **J**.

Piezīmes:

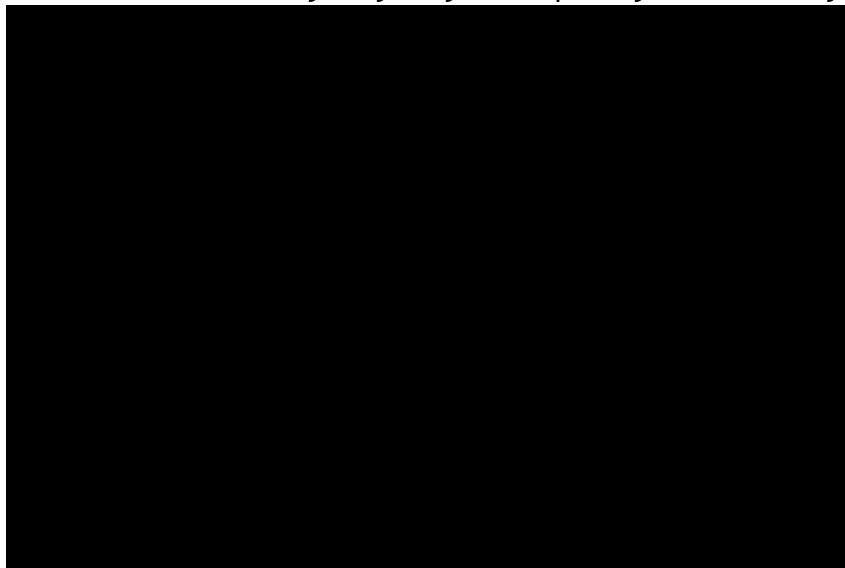
1) Visās reakcijās, izņemot reakcijā no **D** uz **F**, nepieciešama karsēšana reakcijas sekmīgai norisei.

2) Reakcijā no **D** uz **F** vispirms savienojumam **D** pievieno NaH un tikai tad pievieno **E**.



1. Uzzīmē visu savienojumu **A-D**, **F-J** struktūras.
2. Vai no **H** ir iespējams vienā solī iegūt **G**?
3. Kāds blakusprodukts veidots, ja reakcijā **D** uz **F** visus reaģentus pievienotu vienlaicīgi nevis pakāpeniski?
4. Nosaki, kuras no dotajām vielām reaģē ar NaH :
 - a) **A**
 - b) **B**
 - c) **C**
 - d) **J**
 - e) fenolftaleīns

Noskaties video un atbildi uz tālāk dotajiem jautājumiem par šajā e-laboratorijā novēroto!



1. Uzrakstiet visu videomateriālā norisošo ķīmisko reakciju vienādojumus! Konkrēti norādiet, kādi novērojumi liecina par katras ķīmiskās reakcijas norisi!
2. Aprēķiniet **A** sintēzes iznākumu! Kā to skaidrot?
3. Piedāvāriet vēl divus konceptuāli atšķirīgus veidus (reakciju vienādojumus) **A** iegūšanai!
4. Paskaidrojiet, kādēļ **A** sintēzē būtiski veikt soli ar CH_3COOH šķīdumu!
5. Paskaidrojiet, kādu funkciju nodrošināja vārglāze ar ūdeni, kurā ievietoja pudelīti ar tumšo reakcijas maisījumu!
6. Paskaidrojiet, kādam mērķim lietoja vislielāko no videomateriālā redzamajiem stikla traukiem! Kā to sauc?
7. Kas varēja būt lielā stikla trauka apakšdaļā ievietotā baltā substance? Kādam mērķim pēc lielā trauka noslēgšanas tam, visticamāk, pievienoja gumijas cauruli, kāpēc tas bija nepieciešams?