



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 59. ķīmijas olimpiādes uzdevumi 11. klasei****Kopā: 131 punkti****1. uzdevums****Violeto-trons****15 punkti**

A ir viela, kas veido violeti melnus prizmveida kristālus, ko šķīdinot ūdenī iegūst violetu šķīdumu. Tumši violetā **A** šķīduma reakcijā ar bezkrāsaino **B** šķīdumu (pārākumā) sērskābes klātienē iegūst vāji sarkanīgu šķīdumu. Šim šķīdumam pievienojot mazpolāru organisku šķīdinātāju, kas nejaucas ar ūdeni (piem., hlороformu), un maisījumu intensīvi sakratot, organiskās vielas slānis nokrāsojas gaiši violetā krāsā, kamēr ūdens slānis kļūst gaišāks, un tā krāsu var raksturot kā gaiši rozā. Abus slāņus atdala, un ūdens slāni lēni ietvaicējot iegūst gaiši rozā **C** kristālus, ko tālāk karsējot iegūst baltu pulverveida vielu **D**, kamēr karsēšanas laikā vielas maza samazinās par 32,3%. Savukārt ietvaicējot violeto organiskās vielas slāni novēro violetu tvaiku izdalīšanos (kas saistīts ar vielu **E**), un pēc ietvaicēšanas iegūst tukšu trauku.

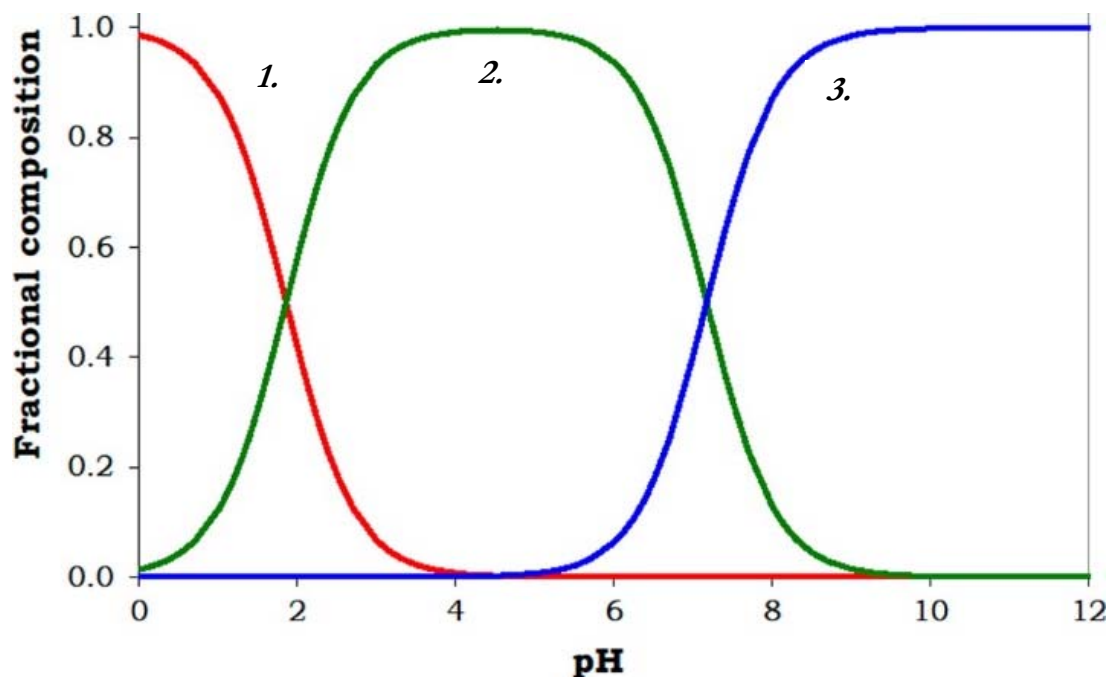
1. Uzrakstīt **A** – **E** ķīmiskās formulas.
2. Uzrakstīt aprakstīto ķīmisko reakciju vienādojumus.
3. Pamatot, kādēļ organiskās vielas slānis iekrāsojas violetā krāsā? Kādēļ ūdens slāņa krāsa pēc šī procesa mainās kā aprakstīts?
4. Kādu daļiņu klātiene ir atbildīga par gaiši rozā šķīdumu pēc ekstrakcijas ar hlороformu?
5. Kas veidots no **A**, ja reakciju veiktu nevis sērskābes bet a) kālija hidroksīda, un b) tīra ūdens klātienē? Kādas krāsu izmaiņas novērotu šādā gadījumā?

2. uzdevums**Vīna konservēšana****18 punkti**

Tīkpat kā jebkuram vīnam ražošanas procesā tiek pievienots sēra dioksīds, jo tas ir konservants, kam piemīt antioksidatīvas un anti-mikrobu īpašības (turklāt izvairīties no tā pilnībā faktiski nav iespējams, jo tas ir arī fermentācijas blakusprodukts). Zināms, ka izšķīstot sēra dioksīds jonizējas, vīnā eksistējot hidrogēnsulfītu un sulfītu veidā.

1. Uzrakstiet ķīmisko reakciju vienādojumus šīm pārvērtībām!

Realitātē šķīdumā (t.sk. vīnā) esošo sēra dioksīda, hidrogēnsulfītu un sulfītu relatīvo daudzumu nosaka tā pH, un šim mērķim var izmantot skābju-bāzu (protolītisko pāru) moldaļu grafikus, kas doti zemāk, un norāda katras daļiņas daudzumu pie noteikta pH.



Zināms ka sērpaskābes disociācijas pirmās stadijas $pK_{a1} = 1,86$, savukārt otrās stadijas $pK_{a2} = 7,17$.

- Izmantojiet doto informāciju, nosakiet, kurai no daļiņām atbilst kura no līknēm. Pamatojiet savu atbildi ar ķīmisko pārvērtību vienādojumiem katrai no protolītisko pārvērtību stadijām.

Zināms, ka kādā analizētā baltvīnā ūdeņraža jonu koncentrācija ir $3,16 \cdot 10^{-4}$ M.

- Aprēķināt šī vīna pH!
- Noteikt, kura būs dominējošā daļiņa (sēra dioksīds, hidrogēnsulfīti vai sulfīti) šajā baltvīnā. Kuras daļiņas būs vismazāk?
- Tikpat kā uz visām vīna pudelēm tiek rakstīts, ka vīns satur sulfītu. Komentējiet šo apgalvojumu un, ja nepieciešams, precizējiet to!

Par kopējo sulfītu daudzumu vīnā mēdz saukt kopējo visu trīs formu (sēra dioksīda, hidrogēnsulfītu un sulfītu) koncentrāciju. To daudzumu var noteikt, piemēram, titrējot ar joda šķīdumu. Ņēma 20,00 mL tā paša baltvīna, pievienoja 5 mL 25% H_2SO_4 šķīduma un 1 mL 1% cietes šķīduma. Iegūto šķīdumu titrēja ar 0,0100 M joda šķīdumu, titrēšanā patērējot 6,25 mL titranta šķīduma.

- Uzrakstīt titrēšanas reakcijas vienādojumu!
- Kādēļ vīna paraugam pievienoja sērskābi? Pamatojiet!
- Kādēļ pirms titrēšanas pievienoja cietes šķīdumu? Pamatojiet!
- Aprēķināt kopējo sulfītu koncentrāciju (mol/L) un masas koncentrāciju vīnā (mg/L), ja to izsaka SO_2 masā (kā to parasti dara praksē)!
- Zināms, ka zinošs cilvēks ar jutīgu ožu vīnā sēra dioksīdu var sasmaržot (tā ir gāze ar izteiktu smaržu!) pie koncentrācijas 15 – 40 mg/L! Izmantojiet augstāk doto grafiku un nosakiet, vai sēra dioksīdu būs iespējams šādi sasmaržot arī šajā vīnā?

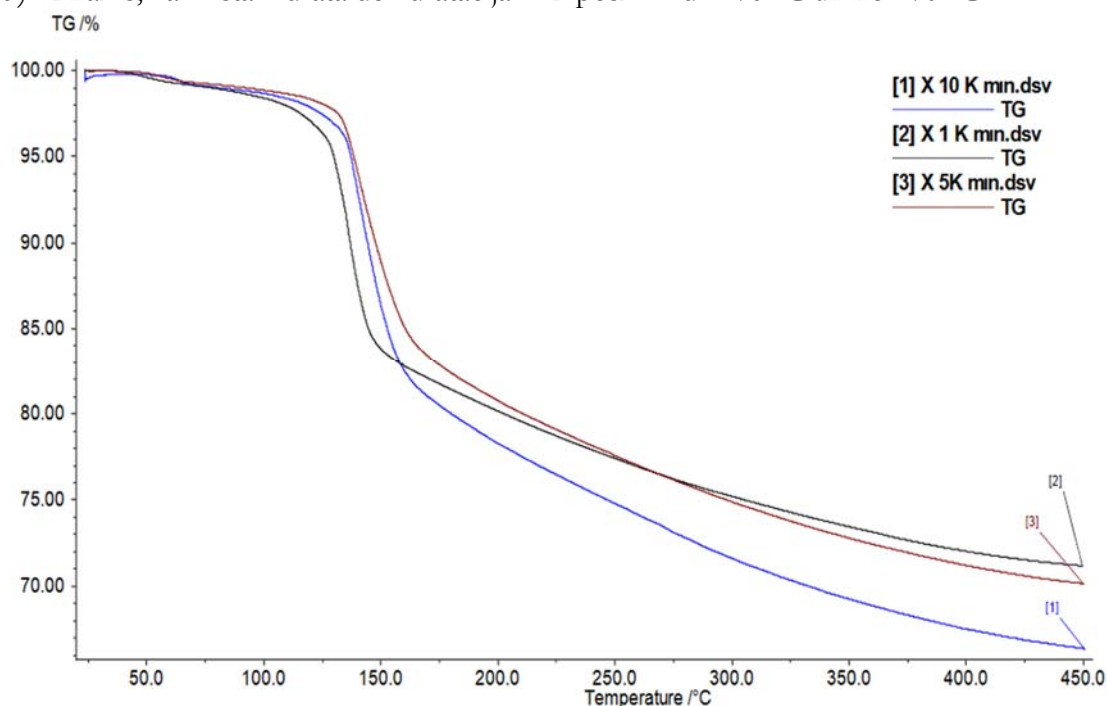
3. uzdevums

Līkņu ķīmija

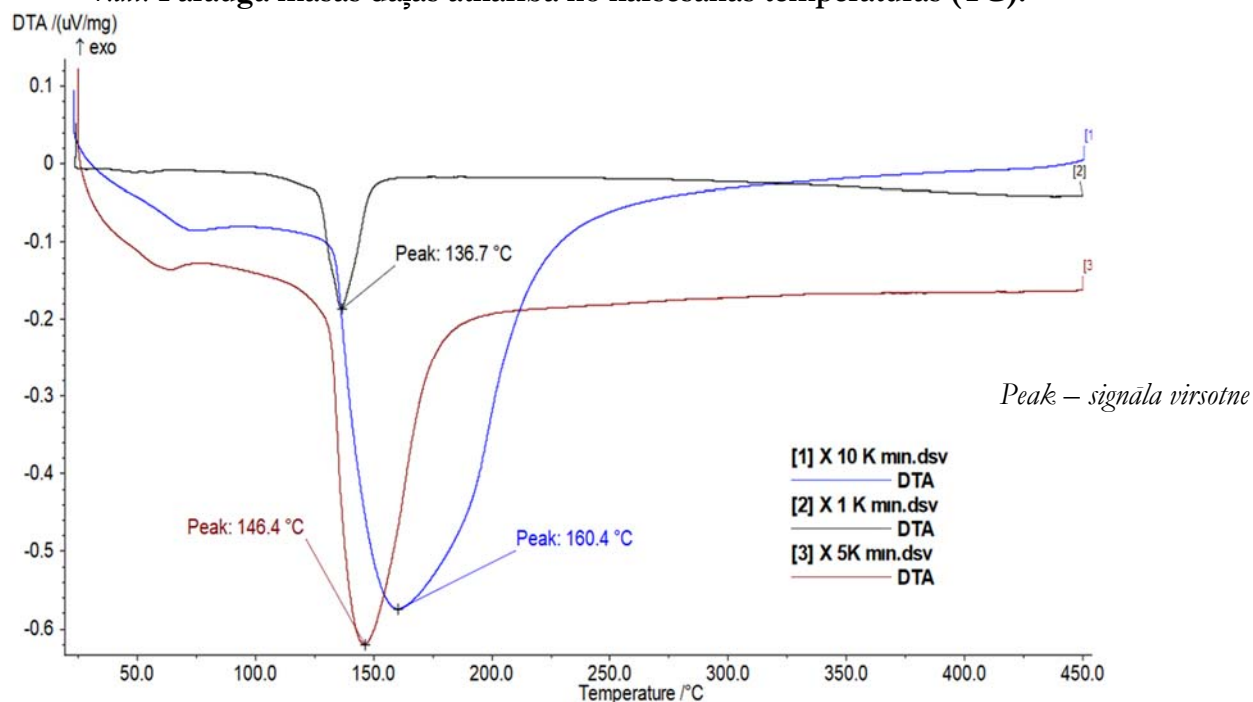
13 punkti

Termogravimetriskā analīze (TG) ir analīzes metode, kurā karsējot paraugu, reģistrē parauga masas izmaiņas, atkarībā no temperatūras (kura mainās laika gaitā). TG ir populāra metode ūdens daudzuma noteikšanai kristālhidrātos. Papildus TG izmanto arī diferenciālo termisko analīzi (DTA), kura parāda, cik strauji notiekošajā reakcijā tiek izdalīts vai patērēts siltuma daudzums atkarībā no temperatūras.

Bezūdens borakss ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ir industriāls produkts, kuru iegūst no dažādiem boraksa kristālhidrātiem. Kādam kristālhidrātam $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{X H}_2\text{O}$ veica TG un DTA ar parametriem: 50 mg cietvielas, N_2 plūsmas ātrums $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, karsēšanas ātrumi 1, 5 un $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, temperatūru intervāls $25 \text{ }^\circ\text{C} - 460 \text{ }^\circ\text{C}$ (1.att un 2.att.). Zināms, ka kristālhidrāta dehidratācijai ir 2 posmi: līdz $170 \text{ }^\circ\text{C}$ un no $170 \text{ }^\circ\text{C}$.



1.att. Parauga masas daļas atkarība no karsēšanas temperatūras (TG).



2. att. Parauga izdalītā siltuma daudzuma atkarība no karsēšanas temperatūras (DTA).

1) Kura metode [1], [2] vai [3] veido visprecīzākos DTA un TG mērījumus?

2) Pieņem, ka pie $460 \text{ }^\circ\text{C}$ 96% kristālhidrātā esošais ūdens ir iztvaikojis un aprēķini ūdens attiecību X kristālhidrātā $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{X H}_2\text{O}$. Izmanto tikai precīzākās metodes datus! X ir vesels skaitlis.

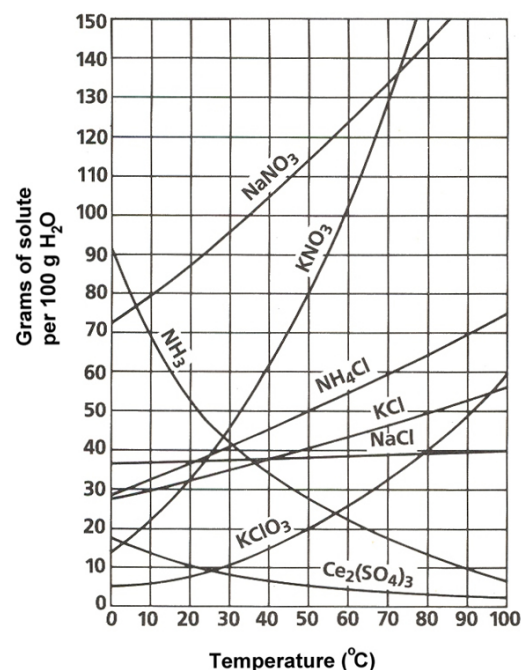
- 3) Pieņem, ka pirmā posma dehidratācija beidzas pie temperatūras, pie kuras siltums izdalās visstraujāk (skat. 2.att.). Nosaki starpsavienojuma $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot Y \text{H}_2\text{O}$ ūdens daudzumu. *Y var nebūt vesels skaitlis.*
- 4) Uzraksti kristālhidrāta abu dehidratāciju posmu reakciju vienādojumus.
- 5) Kāpēc 1. posmā (līdz 170°C) parauga masa samazinās daudz straujāk nekā 2. posmā (no 170°C)?
- 6) Boraksu apstrādājot ar sālsskābi, ir iespējams iegūt borskābi H_3BO_3 . Uzraksti reakciju vienādojumu.

4. uzdevums**Izsālīšana****16 punkti**

Zināms, ka dažādiem sāļiem ir dažāda šķīdība ūdenī, turklāt papildus tā ir atkarīga no temperatūras. Literatūrā ir atrodama, piem., šāda dažu sāļu šķīdības atkarība no temperatūras.

Tieši šķīdības izmaiņas temperatūrā ir viena no iespējām, kā varētu atdalīt sāļu maisījumus. Pieņemsim, ka sākotnēji mums ir maisījums no diviem sāļiem **A** un **B**, kurā katra sāļa masas daļa ir tieši 50,0%. Ievērojiet, ka bez sāļiem šeit parādīta arī amonjaka šķīdība, kas mūsu gadījumā nav svarīga. *Kā minimālo temperatūru varat izmantot 0°C , bet kā maksimālo 100°C , jeb ja pie tās nav datu, tad to maksimālos veselos desmitus grādu (70 vai 80), pie kura pieejami dati. Skaidri parādiet izmantot ūdens masu un aprēķinus!*

1. Jums jāveic kālija hlorīda (=A) un nātrija nitrāta (=B) atdalīšana. Aprēķiniet, kāds būs šo sāļu maisījuma sastāvs pēc vienas atdalīšanas (pārkristalizācijas) veikšanas, ja izmantos "visefektīvāko" ūdens daudzumu (attiecībā pret sāļu masu)!
2. Aprēķiniet, kāds būs šo sāļu maisījuma sastāvs pēc otrās atdalīšanas (pārkristalizācijas) veikšanas, ja tajā izmantos maisījumu, kas iegūts pirmajā atdalīšanā un atkal "visefektīvāko" ūdens daudzumu!
3. Kuru no attēlā dotajiem sāļiem būs visefektīvāk atdalīt no citiem sāļiem, izmantojot šķīdības atšķirības dažādās temperatūrās? Pamatojiet!
4. Kuru sāli būs visefektīvāk atdalīt no iepriekšējā punktā atrastā, ja kā primāro kritēriju izmantojiet pēc atdalīšanas iegūtā produkta tīrību, kā sekundāro – masu. Aprēķiniet, kāds būs šo sāļu maisījuma sastāvs pēc vienas atdalīšanas (pārkristalizācijas) veikšanas, ja izmantos "visefektīvāko" ūdens daudzumu!
5. Kuš no attēlā dotajiem sāļiem būs nākamais visefektīvāk atdalāmais no citiem sāļiem, izmantojot šķīdības atšķirības dažādās temperatūrās? Pamatojiet!

**5. uzdevums****Litija jonu baterija****22 punkti**

Mūsdienās pamatā visās portatīvajās elektriskajās ierīcēs tiek izmantots litija jonu baterijas, kas ir aizstājušas agrāk šādās ierīcēs visizplatītākās niķeļa metālhidrīda baterijas.

Gan tamdēļ, ka baterijas spriegums sadalītu ūdeni, gan tamdēļ, kāda mijiedarbība iespējama starp litiju un ūdeni, kā elektrolītu litija jonu baterijās lieto litija sāļu šķīdumu organiskā šķīdinātājā, piem., dimetilkarbonātā¹. Viens no populārākajiem sāļiem ir **B**, kura anjons ir veidots no 2 ķīmiskajiem elementiem. Tas ūdens klātienē viegli hidrolizējas, veidojot litija hidroksīdu, bināru savienojumu **C** un

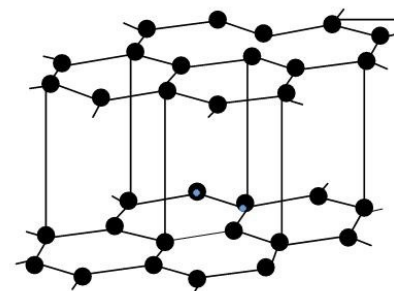
¹ Litija polimēru baterijās izmanto polimēru elektrodus.

kādu vāju, taču ļoti reaģētspējīgu un toksisku skābi **D**, kas lēnām reaģē pat ar stiklu. **C** hidrolīzē ūdens pārākumā iegūst divas skābes – **D** un **E** – visai stipru vairākvērtīgu neorganisku skābi, ko plaši izmanto mazgājamo līdzekļu ražošanā un pārtikas rūpniecībā.

1. Uzrakstiet **B** – **E** ķīmiskās formulas.
2. Uzrakstiet aprakstīto pārvērtību vienādojums!
3. Uzskatāmi attēlojiet **C** un **B** anjona telpisko uzbūvi.

Šajās baterijās viena no pusreakcijām (pusreakcija **I**) notiek ar litija joniem dopētā kobalta (IV) oksīdā (t.i. – kobalta (IV) oksīds ar pievienotu litija *piedevu*), un tajā rodas jauktais oksīds **A**, kurā kobalts ir samazinājis savu oksidēšanās pakāpi par 1. Otrā pusreakcija (pusreakcija **II**) notiek uz grafitā elektroda (pamatojoties uz uzbūvi apzīmēsim grafitu ar C_6), un ir litija jonu izdalīšanās no neitrāla kompleksa ar grafitu (ko bieži apzīmē kā LiC_6). Šādas reakcijas nodrošina litija jonu plūsmu caur elektrolītu, kas atrodas starp abiem elektrodiem, kamēr elektroni plūst ārējā ķēdē.

4. Uzrakstiet abu pusreakciju vienādojumus.
5. Kurš no elektrodiem būs pozitīvais, bet kurš – negatīvais.
6. Zinot grafitā struktūru, skaidri iezīmējiet un paskaidrojiet, kur vistīcāmāk novietosies litija atomi kompleksā LiC_6 , ja zināms, ka šī pusreakcija ir apgriezeniska.



Kāds mobilais telefons ir aprīkots ar 2800 mAh (mA·h) ietilpīgu litija jonu bateriju. Tā uzlādi veica ar 1,8 A lielu strāvu.

7. Aprēķiniet, cik ilgi teorētiski būtu jāveic šīs baterijas pilnīga uzlāde?
8. Aprēķiniet, kāds ir litija jonu daudzums un masa (g), kas šīs uzlādes laikā tiek pārnesti caur elektrolītu no viena elektrod uz otru?

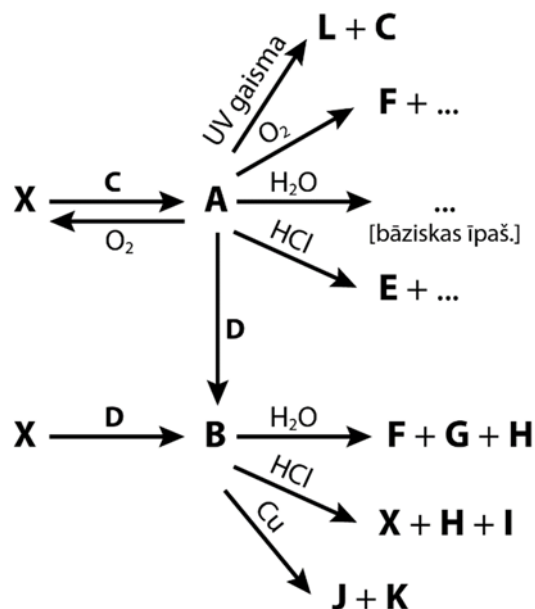
6. uzdevums

Same but different but still same

25 punkti

Kāds elements veido divus uzbūves ziņā ļoti līdzīgus binārus savienojumus **A** un **B**, kuru fizikālās un ķīmiskās īpašības gan ir stipri atšķirīgas. **A** ir ķīmiskajā rūpniecībā plaši izmantota gāzveida viela, kuru paaugstinātā temperatūrā un spiedienā katalizatora klātienē iegūst vienkāršas gāzveida vielas **X** reakcijā ar **C** - otra **A** veidojošā ķīmiskā elementa veidoto vienkāršo vielu. **A** ir raksturīga asa smarža un tas labi šķīst ūdenī, turklāt šai procesā uzrāda izteikti bāziskas īpašības. Tāpat **A** bāziskās īpašības izpaužas tās reakcijā ar hlorūdeņradi, kurā rodas **E**.

B savukārt ir izmantojams tikai elektronikas rūpniecībā specifiskā jomā (silīcija plāksņu ķīmiskai tīrīšanai). To iegūst **X** reakcijā ar **D** - otra **B** veidojošā ķīmiskā elementa veidoto vienkāršo vielu, un arī šī reakcija notiek tikai specifiskos apstākļos – elektriskās izlādes klātienē. **D** ir ļoti toksiska bālgani dzeltena gāze, kas reaģē ar tikpat kā jebkuru elementu, pat cēlgāzēm. Šī viela savukārt tikai nedaudz šķīst ūdenī, un bāziskas īpašības neuzrāda. Tā vietā **B** reaģē ar ūdeni paaugstinātā temperatūrā, notiekot **X** disproporcionēšanās reakcijai, kurā rodas gāzveida oksīds **F** un divas skābes **G** un **H**. Reakcijā ar hlorūdeņradi savukārt izpaužas **B** (tiesa ne pārāk izteiktā) oksidētāja daba, un reakcijā rodas **X**, **H** un zaļgana gāze **I**. Tāpat **B** oksidētāja daba izpaužas tā reakcijā ar varu, kurā tiek iegūts binārs savienojums **J** un binārs vara savienojums **K**.



Struktūras ziņā analogs **J** savienojums ir **L**, ko iegūst istabas temperatūrā **A** apstarojot ar UV gaismu, un šai reakcijā izdalās **C**. Arī **L** ir bāziskas īpašības un tas ir rūpniecībā samērā plaši izmantojams reaģents, tāpat to izmanto kā raķešu degvielu.

A reakcijā ar skābekli katalizatora klātienē iegūst gāzveida oksīdu **F**, bet bez katalizatora klātienē veidojas **X**, kamēr **B** līdzīgas pārvērtības nav novērojamas.

Zināms, ka **A** reakcijā ar **D** iegūst **B**, kamēr pretēja pārvērtība – **A** iegūšana no **B** reakcijā ar **C** nav iespējama!

1. Uzrakstīt **X**, kā arī **A** – **L** ķīmiskās formulas.
2. Uzrakstīt visu aprakstīto (shēmā uzrādīto) ķīmisko reakciju vienādojumus!
3. Kādēļ **A** ir bāziskas īpašības, bet **B** nav?
4. Uzzīmēt **A** un **B**, kā arī **L** un **J** struktūrformulas, skaidri norādot atomu un nedalīto elektronu pāru telpisko novietojumu un molekulu telpisko formu!
5. B reakcijai ar ūdeni un HCl uzrakstīt oksidēšanās-reducēšanās pusreakciju jonu-elektronu bilances!

7. uzdevums

Magnusa zaļais sāls

22 punkti

Savienojums **A**, Magnusa zaļais sāls, ir kāda metāla **X** veidots tumši zaļš savienojums, kura struktūra ir veidota no **X** atomu ķēdēm, tādejādi iegūstot faktiski polimērveida savienojumu. Plašāk zināms ir savienojums **B**, kura empīriskā formula, kā arī vairākas ķīmiskās uzbūves iezīmes ir identiskas ar savienojumu **A**, bet **B** ir dzeltens molekulārs savienojums.

Abus šos savienojumus var iegūt no **C** - viena no **X** hlorīdiem, ko iegūst citādi visai inertā metāla reakcijā ar hloru pārākumā. Zināms, ka savienojumā **C** metāla **X** masas daļa ir 57,91%. **C** reakcijā ar koncentrētu kālija hlorīda šķīdumu sildot iegūst **D**, kas sastāv no kompleksa anjona, un kur katjonam atbilstošā elementa masas daļa ir 16,09 %. Reducējot **D** ar sēra (IV) oksīdu ūdens šķīdumā iegūst **E**, kurā ir mainījusies tikai elementu attiecība, un tajā katjonam atbilstošā elementa masas daļa ir 18,84 %. Pie **E** ūdens šķīduma pievienojot amonjaku, iegūst **A** nogulsnes. Zināms, ka **A** sastāv gan no kompleksa anjona, gan katjona. Ja pie **A** pievieno amonjaku pārākumā, iegūst citu nešķīstošu kompleksu savienojumu **F**, kurā no **A** ir palicis tikai katjons, savukārt anjons ir hlorīds.

Zināms, ka **F** var iegūt arī otra metāla **X** hlorīda **G** reakcijā ar amonjaka šķīdumu (**G** metāla **X** masas daļa ir 73,34%), turklāt **F** reakcija ar **E** ir vienkārša apmaiņas reakcija, kurā veidojas **A**.

Arī **B** iegūst no **E**, taču iegūšanas process ietver vairākas stadijas, jo produkts ir stereoizomērs.

Sākotnēji **E** reakcijā ar kālija jodīdu pārākumā veic halogēna nomainīšanu, iegūstot **H**, kam tālāk pievieno 2 ekvivalentus amonjaka, stereoselektīvi kompleksajā jonā veicot divu *cis*-novietotu ligandu nomainīšanu iegūstot **I**. **I** pievienojot 2 ekvivalentus sudraba (I) nitrāta šķīdumu panāk daļēju ligandu nomainīšanu, nonākot pie **J**, kura reakcijā ar kālija hlorīdu pārākumā atkal panāk daļēju ligandu nomainīšanu, iegūstot **B**.

1. Uzrakstīt metāla **X** un **A** – **J** ķīmiskās formulas.
2. Uzrakstīt visu aprakstīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus!
3. Uzskatāmi attēlojiet ģeometriju kompleksajiem joniem, kas ietilpst savienojumos **E** un **F** (un līdz ar to arī **A**).
4. Balstoties uz pieejamo informāciju, pēc iespējas precīzāk attēlojiet **A** uzbūvi.
5. Uzskatāmi attēlojiet ģeometriju kompleksajam savienojumam **B**.