



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

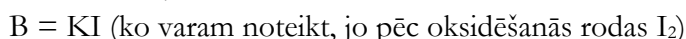
Violeto-trons

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 masa 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.

1 punkts



1 punkts

Tā kā zinām, ka reducēšanās reakcijā skābā vidē rodas MnSO_4 , tad skaidrs, ka C = $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ko dehidratējot karsējot iegūsim MnSO_4 . Tā kā masas samazinājums notiek uz ūdens zaudēšanas rēķina, varam rakstīt, ka:

$$w(\text{H}_2\text{O}) = \frac{xM(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{MnSO}_4) + xM(\text{H}_2\text{O})}$$

$$w(\text{H}_2\text{O})M(\text{MnSO}_4) + w(\text{H}_2\text{O})xM(\text{H}_2\text{O}) = xM(\text{H}_2\text{O})$$

$$x = \frac{w(\text{H}_2\text{O})M(\text{MnSO}_4)}{M(\text{H}_2\text{O})(1 - w(\text{H}_2\text{O}))} = \frac{0,323 \cdot 151,0}{18,0 \cdot 0,677} = 4$$



2 punkts

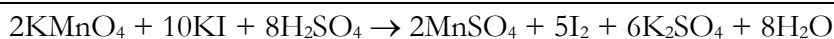


1 punkts

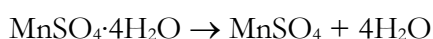


1 punkts

2. Uzrakstīt aprakstīto ķīmisko reakciju vienādojumus.



2 punkti



1 punkts

3. Pamatot, kādēļ organiskās vielas slānis iekrāsojās violetā krāsā? Kādēļ ūdens slāņa krāsa pēc šī procesa mainās kā aprakstīts?

Jods ir nepolāra molekulāra viela, kas labi šķīst nepolāros šķīdinātājos, piem., hlороformā, bet ļoti slikti ūdenī. *1 punkts*

Ūdens šķīdumā savukārt I₂ veido komplekso savienojumu ar pārākumā esošajiem I⁻ joniem: I⁻ + I₂ → I₃⁻, kas mazā koncentrācijā ir brūngani sarkanā krāsa. *1 punkts*

4. Kādu daļiņu klātie ne ir atbildīga par gaiši rozā šķīdumu pēc ekstrakcijas ar hlороformu?

Pēc I₂ pāriešanas organiskajā slānī ūdens slāņa krāsu nosaka tikai hidratētie Mn²⁺ joni [Mn(H₂O)₆]²⁺, kas ir rozā. *1 punkts*

5. Kas veidotos no **A**, ja reakciju veiktu nevis sērskābes bet a) kālija hidroksīda, un b) tīra ūdens klātie? Kādas krāsu izmaiņas novērotu šādā gadījumā?

Visos gadījumos no KI rastos jods, jo šo procesu neietekmē vide, un līdz ar to visos gadījumos ūdens slāņa krāsu korekti varētu novērtēt pēc ekstrakcijas procesa.

- a) Sārmainā vidē no MnO₄⁻ iegūst manganāta jonus MnO₄²⁻, kas ir zaļā krāsā.

1 + 0,5 punkti

- b) Neitrālā vidē no MnO₄⁻ iegūst mangāna (IV) oksīdu MnO₂, kas veidojas kā brūngani melnas nogulsnes.

1 + 0,5 punkti

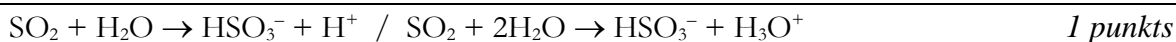
2. uzdevums

Vīna konservēšana

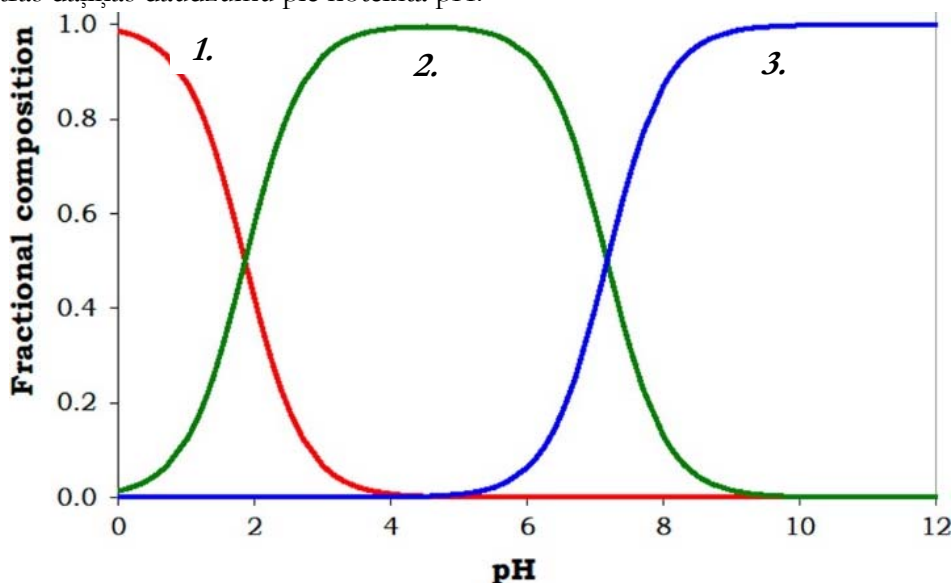
18 punkti

Tikpat 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 $pK_{a2} = 7,17$.

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

Abus iepriekš aprakstītos līdzsvarus apraksta katra no disociācijas konstantēm:	
$SO_2 + 2H_2O \rightarrow HSO_3^- + H_3O^+$	$pK_{a1} = 1,86$
$HSO_3^- + H_2O \rightarrow SO_3^{2-} + H_3O^+$	$pK_{a2} = 7,17$
Tātad $[SO_2] = [HSO_3^-]$, būs kad $K_{a1} = [H_3O^+]$ un $pK_{a1} = pH$	
Analogi $[HSO_3^-] = [SO_3^{2-}]$, būs kad $K_{a2} = [H_3O^+]$ un $pK_{a2} = pH$	<i>1,5 punkti</i>
No tā secinām, ka vidējā līnija atbilst HSO_3^- , līnija pa kreisi SO_2 , bet līnija pa labi SO_3^{2-} .	

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

3. Aprēķināt šī vīna pH!

$pH = -\lg[H^+] = -\lg(3,16 \cdot 10^{-4}) = 3,50$	<i>1 punkts</i>
--	-----------------

4. Noteikt, kura būs dominējošā daļiņa (sēra dioksīds, hidrogēnsulfīti vai sulfīti) šajā baltvīnā. Kuras daļiņas būs vismazāk?

Pie $pH = 3,5$ dominējošā daļiņa būs HSO_3^- , ap 2-4% būs SO_2 formā, bet SO_3^{2-} faktiski nebūs detektējami.	<i>2 punkti</i>
--	-----------------

5. Tikpat kā uz visām vīna pudelēm tiek rakstīts, ka vīns satur sulfītus. Komentējiet šo apgalvojumu un, ja nepieciešams, precizējiet to!

Apgalvojums zinātniski ir nekorekts, jo faktiski vīns satur hidrogēnsulfītus.	<i>1 punkts</i>
---	-----------------

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.

6. Uzrakstīt titrēšanas reakcijas vienādojumu!

$SO_2 + I_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$	
No šī redzam, ka reakcija notiek attiecībā 1:1.	<i>2 punkti</i>

7. Kādēļ vīna paraugam pievienoja sērskābi? Pamatojiet!

Lai visas trīs formas (sēra dioksīdu, hidrogēnsulfītu un sulfītu) pārvērstu par SO_2 , kas notiek tikai ļoti skābā vidē.	<i>1 punkts</i>
--	-----------------

8. Kādēļ pirms titrēšanas pievienoja cietes šķīdumu? Pamatojiet!

Lai padarītu vieglāk identificējamu jodu, kas ar cieti veid spilgti zilu kompleksu. Titrējot zilā kompleksa krāsa parādās, kad viss SO_2 ir izreaģējis, un titranta pievienotais jods vairs neizreaģē.	<i>1 punkts</i>
--	-----------------

9. Aprēķināt kopējo sulfītu koncentrāciju (mol/L) un masas koncentrāciju vīnā (mg/L), ja to izsaka SO_2 masā (kā to parasti dara praksē)!

Titrēšanā patērētā joda daudzums ir:	
$n(I_2) = C \cdot V = 0,0100 \cdot 0,00625 = 0,0000625 \text{ mol}$	<i>1 punkts</i>
Tātad paraugā ir tāds pats kopējais sulfītu daudzums, un kopējā sulfītu koncentrācija ir:	
$n(sulf) = n(I_2) = 0,0000625 \text{ mol}$	
$c(sulf) = \frac{n}{V} = \frac{0,0000625}{0,0200} = 0,003125 \text{ mol/L}$	<i>1 punkts</i>
$\gamma(sulf) = c(sulf) \cdot M(SO_2) \cdot 1000 = 0,003125 \cdot 64,06 \cdot 1000 = 200,2 \text{ mg/L}$	<i>1 punkts</i>

10. 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?

Ja vīna pH = 3,50, varam novērtēt, ka SO₂ formā būs aptuveni 2-4% no kopējā sulfītu sēra, kas ir $200,2 \cdot 0,02 - 200,2 \cdot 0,04$ tātad 4 – 8 mg/L, tātad zem robežas, kur to iespējams sasmaržot.

2 punkts

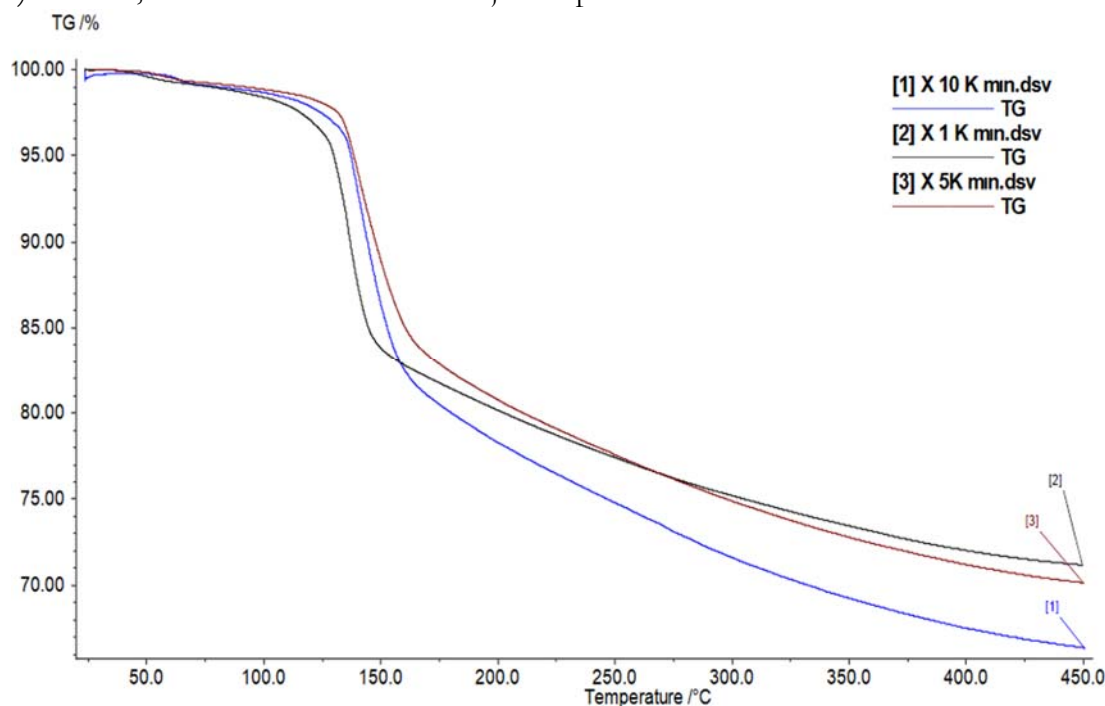
3. uzdevums

Līkņu ķīmija

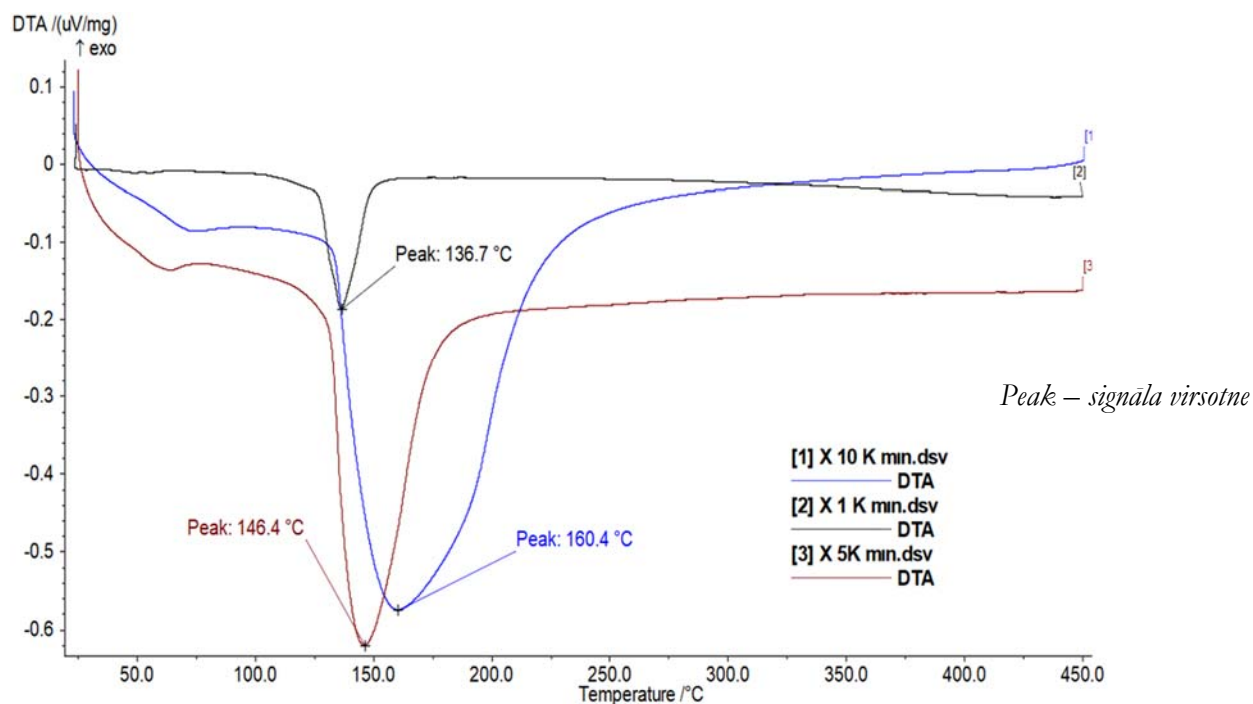
13 punkti

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 termālo analīzi (DTA), kura parāda masas daļas izmaiņas straujumu atkarībā no temperatūras.

Bezūdens borakss (Na₂B₄O₇) ir industriāls produkts, kuru iegūst no dažādiem boraksa kristālhidrātiem. Kādam kristālhidrātam Na₂B₄O₇ · X H₂O veica TG un DTA ar parametriem: 50 mg cietvielas, N₂ plūsmas ātrums 40 mL·min⁻¹, karsēšanas ātrumi 1, 5 un 10 K·min⁻¹, temperatūru intervāls 25 °C – 460 °C (1.att un 2.att.). Zināms, ka kristālhidrāta dehidratācijai ir 2 posmi: līdz 170 °C un no 170 °C.



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



2. att. Parauga masas daļas izmaiņas atkarība no karsēšanas temperatūras (DTA).

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

[2] ($1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$), jo ir vismazākā temperatūras izmaiņa, līdz ar to dehidratēšanās nenotiks lēnāk kā temperatūras celšanās (signāli būs visšaurākie un precīzākie).

1+1 punkti

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

No grafika nolasot, pie 460 grādiem Celsija $w=70.5\%$ (Intervāls $69\%-72\%$)

1 punkti

$$w = \frac{M_{\text{borakss}} + M_{\text{ūdens}} \cdot x \cdot (1 - 0.96)}{M_{\text{borakss}} + M_{\text{ūdens}} \cdot x} = 0.705$$

$$\frac{201.219 + 18.015 \cdot x \cdot (1 - 0.96)}{201.219 + 18.015 \cdot x} = 0.705$$

1 punkti

Atrisina vienādojumu un iegūst x robežās no 4.6 līdz 5.4. Visos gadījumos jānoapaļo līdz $X=5$.

1 punkti

3) Pieņem, ka pirmā posma dehidratācija beidzas pie temperatūras, pie kuras masas izmaiņa ir vislielākā (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.

Temperatūru pie kuras beidzas pirmais posms pieņem kā $T=136.7\text{ }^\circ\text{C}$

No grafika nolasot $w=[86\%;90\%]$

1 punkti

$$w = \frac{M_{\text{borakss}} + M_{\text{ūdens}} \cdot y}{M_{\text{borakss}} + M_{\text{ūdens}} \cdot 5} = 0.86$$

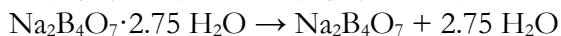
$$\frac{201.219 + 18.015 \cdot y}{201.219 + 18.015 \cdot 5} = 0.86$$

1 punkti

Atrisina vienādojumu un iegūst $Y=2.75$. (Intervāls $[2.75;3.40]$)

1 punkti

4) Uzraksti kristālhidrāta abu dehidratāciju posmu reakciju vienādojumus.



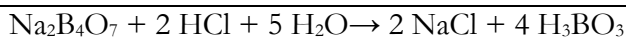
2 punkti

2.75 vietā ir Y, kas iegūts iepriekšējā punktā

5) Kāpēc 1. posmā (līdz 170°C) parauga masa samazinās daudz straujāk nekā 2. posmā (no 170°C)?

Jo krietni vieglāk ietvaicēt kristalizācijas ūdens molekulas nekā tās, kas saistās ar bora kompleksu ar kovalentajām saitēm.

2 punkti

6) Boraksu apstrādājot ar sālsskābi, ir iespējams iegūt borskābi H_3BO_3 . Uzraksti reakciju vienādojumu.

vai



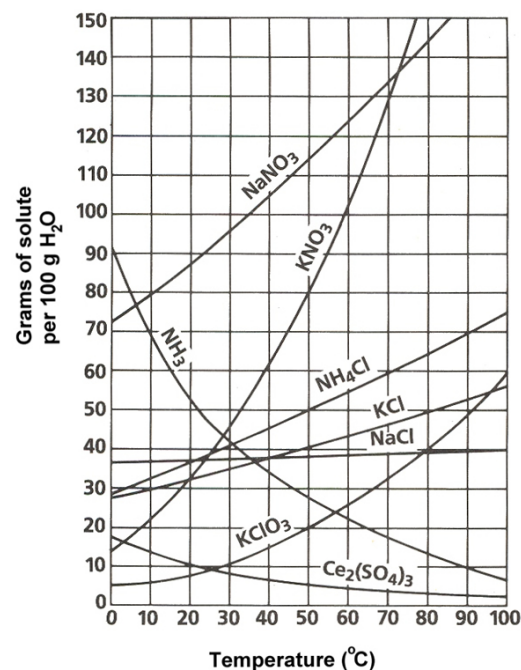
1 punkts

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)!



Racionālākais piegājiens atdalīšanai sāļiem, kam zemās temperatūras ir līdzīga šķīdība, ir šķīdināt sāļus augstākajā temperatūrā tādā ūdens daudzumā, kurā izšķīdīs šajos apstākļos labāk šķīstošā viela, šķīdumu nofiltrēt un atdesēt līdz minimālajai temperatūrai, kad daudz lielākā mērā kristalizēsies sāls, kuram būs lielāka koncentrācijas izmaiņa temperatūrā.

KCl un NaNO_3 maisījumam augstākā pieejamā temperatūra ir 80 °C, kad KCl šķīdība ir 49 g / 100 g H_2O , bet NaNO_3 šķīdība - 144 g / 100 g H_2O .

Pie 0 °C KCl šķīdība ir 28 g / 100 g H_2O , bet NaNO_3 šķīdība - 73 g / 100 g H_2O .

Tātad ja mums ir, piem., 100 g sāļu maisījuma, tajā būs 50,0 g NaNO_3 , kura izšķīdināšanai 80 °C nepieciešami $100 \cdot \frac{50}{144} = 34,7$ g H_2O . Šādā daudzumā izšķīdīs $\frac{34,7}{100} \cdot 49 = 17,0$ g KCl. Tātad šķīdumā ir 50,0 g NaNO_3 un 17,0 g KCl.

Šādā ūdens daudzumā 0 °C šķīdumā paliks $\frac{34,7}{100} \cdot 28 = 9,7$ g KCl un $\frac{34,7}{100} \cdot 73 = 25,3$ g NaNO_3 .

Tātad izgulsnēsies 50,0 - 25,3 = 24,7 g NaNO_3 un 17,0 - 9,7 = 7,3 g KCl.

Tātad maisījuma sastāvs būs $\frac{24,7}{24,7+7,3} = 77,2\%$ NaNO_3 un 22,8% KCl

5 punkti

Korektāks atrisinājums ietver KNO_3 izgulsnēšanos NaNO_3 vietā, kas tiks pievienots vēlāk.

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!

Atkārtojot šo procedūru un atkal sākot ar 100 g maisījuma (lai vienkāršotu aprēķinus):
 77,2 g NaNO_3 izšķīdināšanai 80 °C nepieciešami $100 \cdot \frac{77,2}{144} = 53,6$ g H_2O . Šādā daudzumā izšķīdīs $\frac{53,6}{100} \cdot 49 = 26,3$ g (tātad viss) KCl . Tātad šķīdumā ir visi 77,2 g NaNO_3 un 22,8 g KCl .
 Šādā ūdens daudzumā 0 °C šķīdumā paliks $\frac{53,6}{100} \cdot 28 = 15,0$ g KCl un $\frac{53,6}{100} \cdot 73 = 39,1$ g NaNO_3 .
 Tātad izgulsnēsies $77,2 - 39,1 = 38,1$ g NaNO_3 un $22,8 - 15,0 = 7,8$ g KCl .
 Tātad maisījuma sastāvs būs $\frac{38,1}{38,1+7,8} = 83,0\%$ NaNO_3 un 17,0% KCl .
 Redzam, ka nākamajā pārkristalizācijā sastāva izmaiņas jau ir daudz mazākas. *3 punkti*
Korektāks atrisinājums ietver KNO_3 izgulsnēšanos NaNO_3 vietā, kas tiks pievienots vēlāk.

3. Kuru no attēlā dotajiem sāļiem būs visefektīvāk atdalīt no citiem sāļiem, izmantojot šķīdības atšķirības dažādās temperatūrās? Pamatojiet!

Ja ņemsim $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, tad atdzesējot izgulsnēsies tikai otrs no sāļiem, jo $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (un no dotajiem tikai šim sālim) šķīdība pazeminot temperatūru pieaug. Līdz ar to no šī sāls ar 100% tīrību varam atdalīt jebkuru citu sāli. *3 punkti*

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!

Tā kā no šī sāls ar 100% tīrību varam atdalīt jebkuru citu sāli, izmantojam otru kritēriju un izvēlamies sāli, kam ir lielākās šķīdības izmaiņas, mainot temperatūru, un tas ir KNO_3 .
 Pēc kristalizācijas tiks iegūts 100% KNO_3 , jo atdzesējot izgulsnēsies tikai šis sāls, kamēr viss $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ paliks šķīdumā. *2 punkti*
(ja ignorējam iespējamo K_2SO_4 izgulsnēšanos, jo tā šķīdība ir salīdzinoši mazā, ko gan no uzdevumā dotā nevar uzziņāt)

5. Kuš no attēlā dotajiem sāļiem būs nākamais visefektīvāk atdalāmais no citiem sāļiem, izmantojot šķīdības atšķirības dažādās temperatūrās? Pamatojiet!

Tas būs NaCl , jo tā šķīdība, samazinot temperatūru, tikpat kā nemainās, līdz ar to atdzesējot nogulsnēs radīsies tikai ļoti neliels daudzums šī sāls. *3 punkti*

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

¹ Litija polimēru baterijās izmanto polimēru elektrodus.

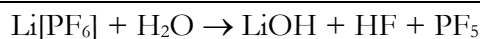
1. Uzraksties **B** – **E** ķīmiskās formulas.

Ja **B** hidrolīzē radīsies LiOH, tad tā katjons ir Li⁺.

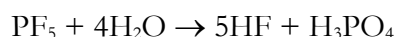
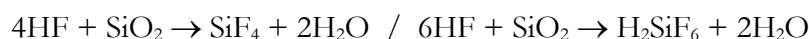
Vājā bet toksiskā reaģētspējīgā skābe ir HF. E pēc apraksta atbilst ortofosforskābe H₃PO₄, kas norāda, ka C ir PF₅ (jo hidrolīzē P oksidēšanās pakāpe nemainās), un attiecīgais B anjons ir PF₆

B = Li[PF₆] C = PF₅ D = HF E = H₃PO₄ 4 punkti

2. Uzrakstiet aprakstīto pārvērtību vienādojums!



Tā kā stikla galvenā sastāvdaļa ir SiO₂:



3 punkti

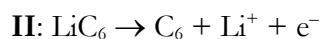
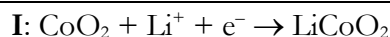
3. Uzskatāmi attēlojiet **C** un **B** anjona telpisko uzbūvi.



1 punkts

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. Otra pusreakcija (pusreakcija **II**) notiek uz grafitā elektroda (pamatojoties uz uzbūvi apzīmēsim grafitu ar C₆), un ir litija jonu izdalīšanās no neitrāla kompleksa ar grafitu (ko bieži apzīmē kā LiC₆). Šādas reakcijas nodrošina litija jonu plūsmu caur elektrolītu, kas atrodas starp abiem elektrodiem, kamēr elektroni plūst ārējā ķēdē.

4. Uzrakstiet abu pusreakciju vienādojumus.



4 punkti

5. Kurš no elektrodiem būs pozitīvais, bet kurš – negatīvais.

Pozitīvais elektrods būs dopētais kobalta (IV) oksīds (pusreakcija I), bet negatīvais – oglekļa (pusreakcija II)

1 punkts

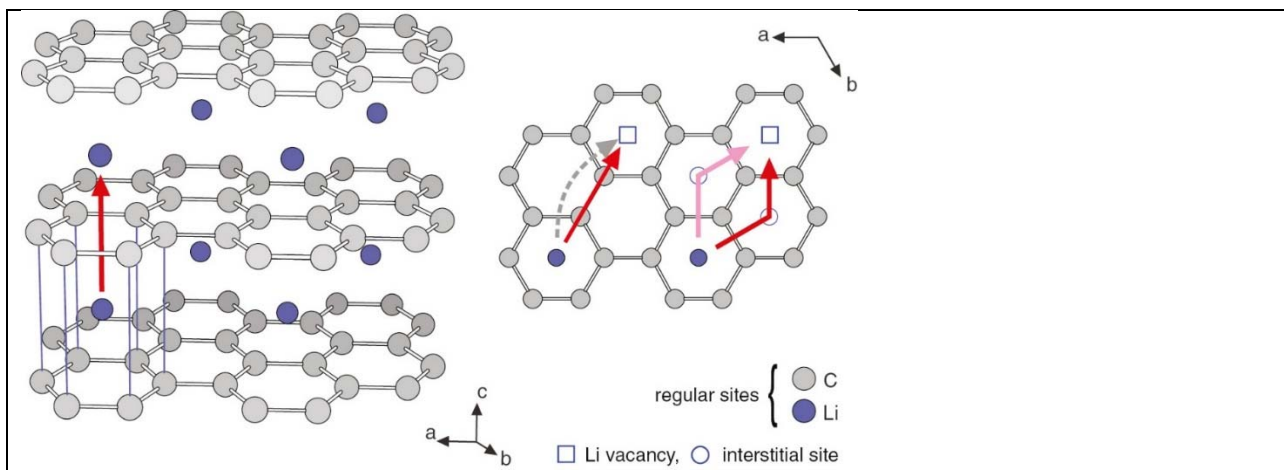
6. Zinot grafitā struktūru, skaidri iezīmējiet un paskaidrojiet, kur vistīcamāk novietosies litija atomi kompleksā LiC₆, ja zināms, ka šī pusreakcija ir apgriezeniska.

Zinot, ka grafitā ir slāņains, un produkts ir komplekss, Li atomi ievietosies starp grafitā plāksnēm.

1,5 punkti

Tā kā Li uzbūve faktiski ir līdzīga benzolam, kur punkti ar identisku elektronu blīvumu starp plāksņu telpā ir virs C veidotajiem sešstūriem (un kompleksa formula tiek pierakstīta kā LiC₆), tad Li novietosies virs/zem šiem sešlocekļu cikliem.

1,5 punkti



Kāds mobilais telefons ir aprīkots ar 2800 mAh ($\text{mA}\cdot\text{h}$) ietilpīgu litija jonu bateriju. Tā uzlādi veica ar 1,8 A lielu strāvu.

7. Aprēķiniet, cik ilgi teorētiski būtu jāveic šīs baterijas pilnīga uzlāde?

Ja baterijas ietilpību uzdod kā $I \cdot t$ (mērvienība = $\text{mA}\cdot\text{h}$), tad uzlādes laiku aprēķinā kā ietilpības dalījumu ar strāvas stiprumu:

$$t = \frac{Iet}{I} = \frac{2,8 \text{ Ah}}{1,8 \text{ A}} = 1,556 \text{ h}$$

2 punkti

8. Aprēķiniet, kāds ir litija jonu daudzums un masa (g), kas šīs uzlādes laikā tiek pārnesti caur elektrolītu no viena elektrod uz otru?

Uzlāde ir pretējs process šūnas izlādei, kad notiek aprakstītās ķīmiskās pārvērtības, un faktiski ir elektrolīze, kur varam izmantot Faradeja vienādojumu:

$$It = nFz$$

Tā kā abas pusreakcijas saistās ar lādiņa izmaiņu par 1, $z = 1$, un iegūstam:

$$n = \frac{It}{1 \cdot F} = \frac{1,8 \cdot 1,556 \cdot 60 \cdot 60}{96486} = 0,1045 \text{ mol}$$

Tātad pārnestā Li jonu masa būs $m = n \cdot A = 0,1045 \cdot 6,94 = 0,725 \text{ g}$

4 punkti

Internetā pieejamā informācija apstiprina, ka 1 šāda baterija satur ap 0,75 g "aktīvā" litija (jo Li satur arī elektrolīts, tā kā tā nebūs kopējā Li masa).

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 tīršanai). 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.

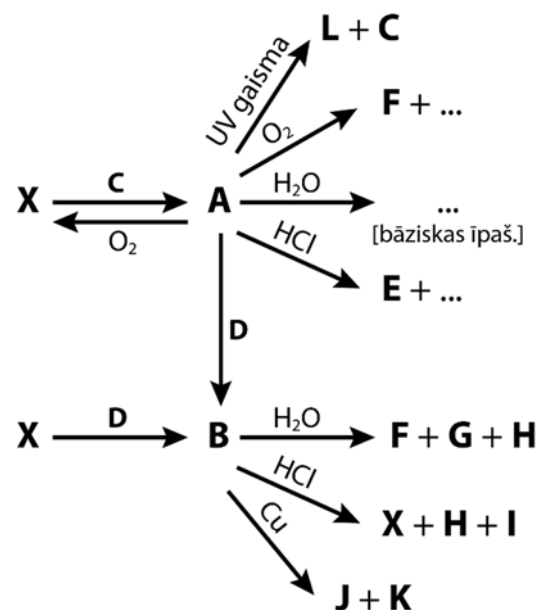
Zināms, ka **A** reakcijā ar **D** iegūst **B**, kamēr pretēja pārvērtība – **A** iegūšana no **B** reakcijā ar **C** nav iespējama!

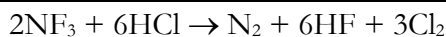
1. Uzrakstīt **X**, kā arī **A** – **L** ķīmiskās formulas.

Bāziska gāze ar raksturīgu asu smaku ir amonjaks, līdz ar ko:					
$X = N_2$	(1 punkts)	$A = NH_3$	(1 punkts)	$C = H_2$	(0,5 punkti)
$E = NH_4Cl$	(0,5 punkti)				
No apraksta par D var secināt, ka tā ir fluors, tātad:					
$B = NF_3$	(1 punkts)	$D = F_2$	(0,5 punkti)	$F = NO$	(1 punkts)
$G = HNO_3$	(1 punkts)	$H = HF$	(1 punkts)	$I = Cl_2$	(1 punkts)
$K = CuF_2$	(0,5 punkti)				
No apraksta varam secināt, ka, ja NH_3 UV gaismas klātienē izdalīs H_2 , iegūtais savienojums L būs ar mazāku H:N attiecību. Ja tā ir 2, tad $L = N_2H_4$, kura īpašības un izmantošana atbilst aprakstītajai.					
$J = N_2F_4$	(1 punkts)	$L = N_2H_4$	(1 punkts)		

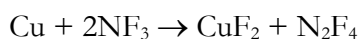
2. Uzrakstīt visu aprakstīto (shēmā uzrādīto) ķīmisko reakciju vienādojumus!

$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	(0,5 punkti)
$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$	(0,5 punkti)
$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$	(0,5 punkti)
$N_2 + 3F_2 \rightarrow 2NF_3$	(0,5 punkti)
$3NF_3 + 5H_2O \rightarrow 2NO + HNO_3 + 9HF$	(1 punkts)





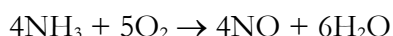
(1 punkts)



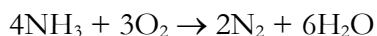
(1 punkts)



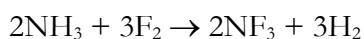
(0,5 punkti)



(1 punkts)



(1 punkts)



(0,5 punkti)

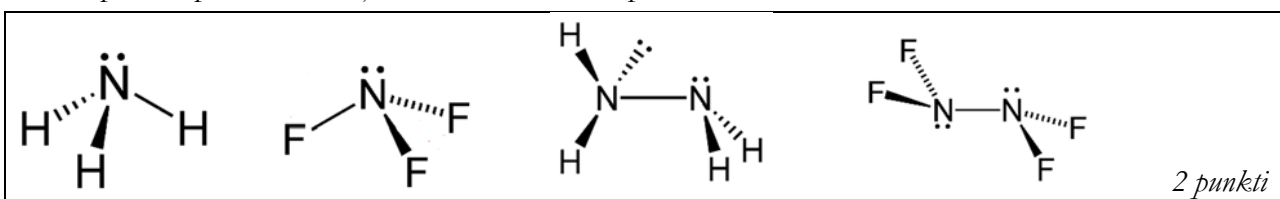
3. Kādēļ **A** ir bāziskas īpašības, bet **B** nav?

Tādēļ, ka H elektronegativitāte ir mazāka nekā slāpeklim, līdz ar to uz slāpekļa esošais nedalītais elektronu pāris ir stipri negatīvs.

Turpretī F ir elektronegatīvāks nekā slāpeklim, un līdz ar to daļēji atvelk slāpekļa nedalīto elektronu pāri.

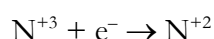
2 punkti

4. Uzzīmēt **A** un **B**, kā arī **L** un **J** struktūrformulas, skaidri norādot atomu un nedalīto elektronu pāru telpisko novietojumu un molekulu telpisko formu!

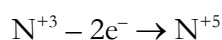


2 punkti

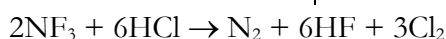
5. B reakcijai ar ūdeni un HCl uzrakstīt oksidēšanās-reducēšanās pusreakciju jonu-elektronu bilances!



·2

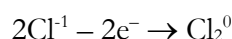


·1



·1

2 punkti



·3

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, tādējādi 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** ie vienkārša apmaiņas reakcijā, 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 nomaiņu, nonākot pie **J**, kura reakcijā ar kālija hlorīdu pārākumā atkal panāk daļēju ligandu nomaiņu, iegūstot **B**.

1. Uzrakstīt metāla **X** un **A – J** ķīmiskās formulas.

X masas daļa hlorīdā XCl_a ir:

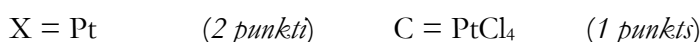
$$w_X = \frac{A_X}{A_X + 35,5a}$$

$$w_X A_X + w_x 35,5a = A_X$$

Varam izteikt no vienādojuma A_X :

$$A_X = \frac{35,5aw_x}{(1 - w_X)} = \frac{35,5 \cdot a \cdot 0,5791}{0,4209}$$

Vienīgais uzdevuma nosacījumiem atbilstošais elements (kas nav radioaktīvs) ir **Pt** ($A_X=195,3$ g/mol) Tātad:



$PtCl_4$ reakcijā ar KCl (atkarībā no Pt koordinācijas) var iegūt $K_2[PtCl_6]$. Varam pārlicināties, ka tajā katjona masas daļa ir $w_K = \frac{2 \cdot 39,1}{2 \cdot 39,1 + 195,1 + 6 \cdot 35,5} = 16,1\%$

Reducējot šo savienojumu, samazināsies Pt oksidēšanās pakāpe (uz +2), un iegūsim $K_2[PtCl_4]$. Varam pārlicināties, ka tajā $w_K = \frac{2 \cdot 39,1}{2 \cdot 39,1 + 195,1 + 4 \cdot 35,5} = 18,8\%$. Tātad:



Kompleksais anjons mums jau ir, un komplekso katjonu vaidot var arī tikai Pt , turklāt $Pt + 2$ koordinācijas skaitlis ir 4, tālab:



Pievienojot pie A NH_3 pārākumā, viss Pt pārvēršas kompleksajā katjonā, kā anjons paliek Cl (no izjukušā anjona):

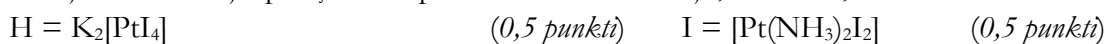


Varam aprēķināt, ka otra Pt hlorīda formulā a būs:

$$w_{Pt} = \frac{A_{Pt}}{A_{Pt} + 35,5a} \quad w_{Pt} A_{Pt} + w_{Pt} 35,5a = A_{Pt} \quad a = \frac{A_{Pt}(1 - w_{Pt})}{35,5w_{Pt}} = 2$$

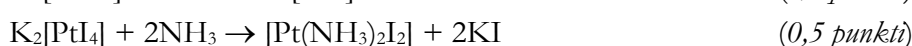
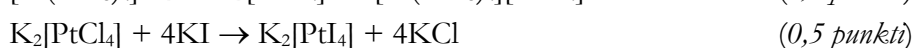
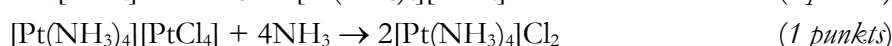


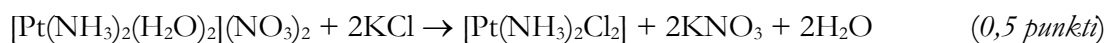
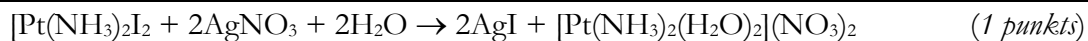
Sekojo informācijai par ķīmisko pārvērtību stehiometriju, nosakām, ka:



Tātad $B = [Pt(NH_3)_2Cl_2]$, kura empīriskā formula patiesi ir identiska $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$.
(1 punkti)

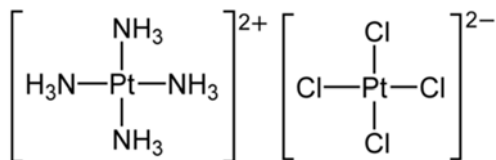
2. Uzrakstīt visu aprakstīto pārvērtību ķīmisko reakciju vienādojumus!





3. Uzskatāmi attēlojiet ģeometriju kompleksajiem joniem, kas ietilpst savienojumos **E** un **F** (un līdz ar to arī **A**).

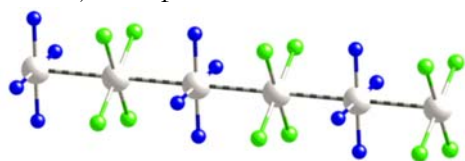
Abi joni būs planāri:



1 punkts

4. Balstoties uz pieejamo informāciju, pēc iespējas precīzāk attēlojiet **A** uzbūvi.

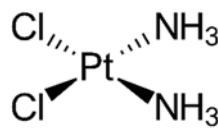
Tā kā abi joni ir planāri, un Pt atomi saistās ķēdē, tas uzbūve būs šāda:



2 punkti

5. Uzskatāmi attēlojiet ģeometriju kompleksajam savienojumam **B**.

Arī šis jons būs planārs, un tas būs *cis* izomērs (saskaņā ar doto)



0,5 punkti