



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 12. klasei****Kopā: 130 punkti****1. uzdevums****Kolbe kolbā****16 punkti**

Kolbes elektrolīze ir elektroķīmiska radikāļu reakcija, kurā vēsturiski izmantoja etiķskābi. Elektrolizējot etiķskābes ūdens šķīdumu, izdalās viegla, degtspējīga gāze **A**, nedegoša gāze **B** un alkāns **C**. Savukārt elektrolizējot kādas citas organiskas skābes **D** šķīdumu, veidojas tikai **A** un **B**.

- 1) Nosaki savienojumus **A-D**.
- 2) Uzraksti etiķskābes elektrolīzes vienādojumu.
- 3) Zināms, ka etiķskābes elektrolīzē uz viena elektroda veidojas **A** un uz otra **B** un **C**. Nosaki, uz kura elektroda notiks kura pusreakcija un uzraksti abas pusreakcijas.

Elektrolizējot 150 mL 4,505 M etiķskābes šķīdumu, ar 100% iznākumu ieguva gāzu maisījumu, kuru bez zudumiem novirzīja uz 37,5 L lielu izolētu, tukšu konteineri.

- 4) Pieņemt, ka gāzu maisījums sastāv no ideālām gāzēm, un noteikt minimālo temperatūru T_1 kelvīnos, pie kura gāzu maisījuma spiediens kļūs lielāks par atmosfēras spiedienu. Zināms, ka $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ un $R = 8,3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

Reālas gāzes daudz labāk apraksta sarežģītāki vienādojumi. Viens no tiem ir Van der Vālsa vienādojums (skat. zemāk).

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

- 5) Kādi pieņēmumi tiek veikti aprakstot ideālu gāzi, taču vairs netiek pieņemti aprakstot reālu gāzi (kāpēc reālas gāzes vienādojumā ir spiediena un tilpuma korekcijas)?
- 6) Aprēķini, izmantojot tabulas datus, kāds būs reālu gāzu maisījuma spiediens, ja temperatūra konteinerā ir 400 K.

Izmanto $R = 0,083145 \text{ (L} \cdot \text{bar)} / (\text{mol} \cdot \text{K})$

	a , bar·L ² /mol ²	b , L/mol
gāze A	0,2453	0,02651
gāze B	3,658	0,04286
gāze C	5,570	0,06499

2. uzdevums**Dārgakmeņu uzbūve****27 punkti**

Zināms, ka metāla **X** oksīds **A** dabā eksistē diezgan bieži sastopama minerāla veidā, kas tīrā veidā parasti ir caurspīdīgs, bet atkarībā no veidošanās apstākļiem un piemaisījumiem ir sastopams arī dažādās citās krāsās (no sarkanas līdz pat zilai). Šī iemesla dēļ šo minerālu izmanto kā dārgakmeni vai pusdārgakmeni. Zināms, ka skābekļa masas daļa oksīdā **A** ir 47,08%.

1. Kas ir metāls **X** un oksīds **A**?

Dabā **A** veidojošais metāls **X** visplašāk ir izplatīts un tiek iegūts no rūdas, kas satur tā hidroksīdu (**B**) un oksihidroksīdu **C**. Lai atdalītu no silikātiem un dzelzs savienojumiem, sākotnēji rūda augstā temperatūrā un lielā spiedienā tiek šķīdināta koncentrētā nātrija hidroksīdā, iegūst savienojuma **D** šķīdumu, ko atdzesējot izgulsnējas tīrs **B**. Tālāk šādu **B** karsējot >1000 °C iegūst tīru **A**.

2. Kas ir savienojumi **B** – **D**?

3. Uzrakstīt aprakstīto ķīmisko reakciju vienādojumus!

4. Kurā stadijā tiek atdalīti dzelzs savienojumi, bet kurā – silikāti?

Mūsdienās tīru **X** iegūst **A** kausējuma elektrolīzē, kur **A** izšķīdina izkausētā vielā **E**, un elektrolīzi veic, izmantojot oglekļa elektrodus, šādi iegūstot **X** un atkarībā no elektrolīzes apstākļiem vai nu bezkrāsainu indīgu gāzi **F**, vai no tās iegūstamu citu bezkrāsainu gāzi **G**. Zināms, ka **E** ir metālu **X** saturošs jonisks savienojums, ko sintētiski iegūst **A** reakcijā ar nātrija hidroksīdu un fluorūdeņražskābi, turklāt savienojumā **E** **X** saturošajam anjonam ir oktaedriskā forma.

5. Kas ir savienojumi **E** – **G**?

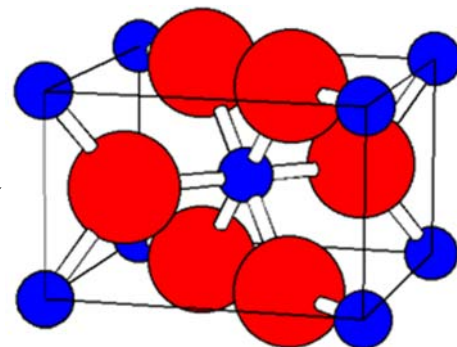
6. Uzrakstīt ķīmiskās reakciju vienādojumu, ja tiek iegūta **G**, norādot, kāda pusreakcija notiek pie katoda, un kāda pie anoda!

Vienam no **A** veidotajiem dārgakmeņiem krāsu piešķir tas, ka daļēji struktūrā metālu **X** ir aizstājis hroms. Kāda šāda dārgakmeņa analīzē noteica, ka hroma masas daļa ir 1,025%.

7. Aprēķināt kāda ir molārā **X** un hroma attiecība (**X** : Cr) šajā dārgakmenī!

8. Cik **A** struktūras elementāršūnas ir jāapskata, lai šajā kopā vidēji atrastu 1 hroma atomu, ja zināms, ka elementāršūnā ietilpst sešas oksīda formulvienības?

A dažkārt ir sastopami kāda cita oksīda **H** ieslēgumi, veidojot savdabīgu un skaistu stiegrainu rakstu, kas palielina attiecīgo dārgakmeņu vērtību. **H** ir dioksīds, kurā skābekļa masas daļa ir 40,1%. **H** dārgakmeņos kristalizējas tetragonālajā singonijā, kur atomu novietojums šūnas augšā un apakšā atbilst kvadrātam ar malas garumu $a = 4,594 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$), savukārt izveidotā paralēlskaldņa augstums ir $c = 2,959 \text{ \AA}$. Zinot, ka šūnas virsotnēs atrodas metāla atomi, un skābekļa atomi kuba augšā un apakšā atrodas tieši uz skaldnes, kamēr pa vidu esošie atrodas šūnas iekšienē.



9. Kas ir oksīds **H**?

10. Aprēķiniet metāla un O atomu skaitu, kas atrodas dotajā elementāršūnā! *Nemiet vērā, ka ja atoms atrodas uz šūnas malas, pie tās pieder tikai daļa no atoma, un šo daļu nosaka tas, cik kopumā šūnām pieder šis atoms.*

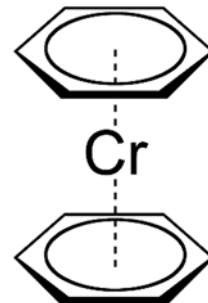
11. Cik oksīda formulvienību ietilpst elementāršūnā?

12. Aprēķiniet **H** blīvumu (g/cm^3)!

3. uzdevums**Apetīti rosinošais uzdevums****15 punkti**

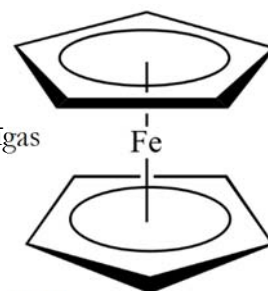
Zināms, ka metālu joni šķīdumā veido dažādus kompleksos savienojumus, saistoties ar neorganiskiem vai organiskiem ligandiem. Tomēr daži kompleksie savienojumi ir ne tik tipiski, un viena no šādām klasēm ir metālu kompleksi ar planāriem aromātiskiem ligandiem, ko uzbūves dēļ sauc par sendviča savienojumiem.

Viens no samērā vienkāršiem sendviča savienojumiem ir hroma savienojums ar diviem benzoliem, katrs no kuriem novietots pretējā pusē no hroma, kā parādīts attēlā. Šo savienojumu iegūst divās stadijās – sākotnēji hroma (III) hlorīda reakcijā ar alumīniju un benzolu alumīnija hlorīda klātienē šo kompleksu iegūst ar lādiņu +1, un tā pretjons ir tetrahloralumināts. Tālāk šī sāļā reakcijā ar $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ iegūst neitrālu doto sendviča kompleksu, un šai reakcijā izdalās gāze ar raksturīgu asu smaku, kamēr anjons reakcijā neizmainās.



1. Kāda ir hroma oksidēšanās pakāpe šai kompleksā, kad a) tas ir jons ar lādiņu +1, un b) kad tas ir neitrāls savienojums.
2. Uzrakstiet aprakstīto ķīmisko reakciju vienādojumus.
3. Izmantojot uzzīmēto sendviča kompleksa struktūru, paskaidrojiet, kāda ķīmiskā saite saista hromu ar benzolu?
4. Zinot, ka abi sēra atomi $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ir identiski, nosakiet sēra oksidēšanās pakāpi un uzzīmējiet anjona $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ Luisa struktūrformulu.

Šķiet populārākais sendviča kompleksu pārstāvis ir ferrocēns, kas ir dzelzs komplekss ar 2 ciklopentadienil gredzeniem C_5H_5^- . Vienkārša ferrocēna iegūšanas metodēm ir kāda cita dzelzs kompleksā savienojuma **X** reakcija ar 2 ekvivalentiem ciklopentadiēna C_5H_6 . Šai reakcijā rodas ferrocēns, izdalās pieci ekvivalenti kādas indīgas gāzveida vielas **Y**, un rodas ūdeņradis. **Y** blīvums pret ūdeņradi ir 14.



5. Uzrakstīt gāzes **Y** un kompleksā savienojuma **X** formulu!
6. Kāda ir dzelzs oksidēšanās pakāpe ferrocēnā, un kāda kompleksā **X**?
7. Uzzīmējiet kompleksa **X** struktūru, uzskatāmi attēlojot a) tā ģeometrisko formu un b) liganda saistību ar dzelzi.
8. Uzskatāmi attēlojiet kāds telpiski izskatīsies ciklopentadienil gredzens C_5H_5^- un kāds - ciklopentadiēns C_5H_6 , skaidri parādot arī ūdeņražu novietojumu! Vai kāds no šiem savienojumiem a) veido konjugētu elektronu sistēmu, un b) ir aromātisks.
9. Uzrakstīt ferrocēna iegūšanas ķīmiskās reakcijas vienādojumu.

Sākotnēji 1951. gadā, kad vēl nebija zināma sendviča savienojumu eksistence, ferrocēna struktūra tika zīmēta nekorekti – kā parastam kovalenti saistītam reakcijas produktam.

10. Uzzīmējiet šo nepareizo struktūru!

4. 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 reakcijā, kurā veidojas **A**.

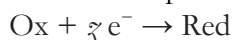
Arī **B** iegūst no **E**, taču iegūšanas process ietver vairākas stadijas, jo produkts ir stereoizmers. Sākotnēji **E** reakcijā ar kālija jodīdu pārākumā veic halogēna nomainīšanu, iegūstot **H**, kam tālāk pievieno 2 ekvivalentus amonjaka, stereoselektīvi kompleksajā jonā veicot divu *cis*-novietotu līgandu nomainīšanu iegūstot **I**. **I** pievienojot 2 ekvivalentus sudraba (I) nitrāta šķīdumu panāk daļēju līgandu nomainīšanu, nonākot pie **J**, kura reakcijā ar kālija hlorīdu pārākumā atkal panāk daļēju līgandu 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**.

5. uzdevums**Potenciālu mērbas****14 punkti**

Zināms, ka elektroķīmiskās šūnas elektrodzinējspēku (EDS) nosaka starpība starp katoda un anoda reducēšanās potenciālu (E), kuru var aprēķināt, izmantojot Nernsta vienādojumu, ja zināmas oksidētās (Ox) un reducētās (Red) formas koncentrācija (*pieņemiet, ka aktivitāte = koncentrāciju*) attiecīgajai reducēšanās pusreakcijai:



$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{red}}{c_{ox}}$$

Piemēram, aplūkosim pusreakciju starp dzelzs (II) un dzelzs (III) joniem uz neitrāla elektroda (piem., platīna), kurai $E^0 = 0,771$ V.

1. Kāds būs šāda elektroda potenciāls 25 °C, ja 1,00 g dzelzs (II) hlorīda un 2,00 g dzelzs (III) hlorīda heksahidrāta izšķīdina ūdenī, iegūstot 100,0 mL šķīduma?
2. Par cik izmainās elektroda potenciāls 25 °C, ja a) dzelzs (II) koncentrāciju samazina 10 reizes un b) dzelzs (III) koncentrāciju samazina 10 reizes?

Lai iegūtu elektroķīmisko šūnu, šāds elektrods jāsaslēdz ar kādu citu elektrodu. Šūnas EDS būs potenciālu starpība starp abiem elektrodiem:

$$EDS = E_{kat(+)} - E_{anod(-)}$$

Kur elektroķīmiskajā šūnā **katods** ir **pozitīvais** elektrods, bet **anods** ir **negatīvais** elektrods.

Kā otru elektrodu aplūkosim tādu, kura pusreakcija ir sudraba (I) reducēšanās par sudrabu, kurai $E^0 = 0,800$ V. Šādu elektrodu iegūst, piem., iegremdējot sudraba stienīti sudraba (I) nitrāta šķīdumā.

3. Kāds ir šāda elektroda potenciāls 25 °C, ja sudraba (I) koncentrācija ir 0,0200 mol·L⁻¹? *Piezīme: tīru vielu aktivitāte ir 1.*
4. Kāds ir elektroķīmiskās šūnas potenciāls 25 °C, ja to veido no abiem aplūkotajiem elektrodiem? *Piezīme: pozitīvais elektrods ir elektrods ar lielāko potenciālu.*
5. Kāds ir sudraba elektroda potenciāls 25 °C, kad sudraba (I) koncentrācija sasniedz maksimālo iespējamo vērtību, ja to pagatavo no sudraba (I) nitrāta, ja tā šķīdība 25 C ir 256 g/100 g ūdens, un iegūtā piesātinātā šķīduma blīvums ir 2,05 g·mL⁻¹. *Ignorējiet to, ka šādos apstākļos Nernsta vienādojumā vairs nav korekti lietot koncentrāciju!*

Elektrodu potenciālu var stipri izmainīt, ja panāk ļoti mazas, bet stabilas un precīzas jonu koncentrācijas. To ir iespējams paveikt, jonus iesaistot ķīmiskajā līdzsvarā, piem., kompleksveidošanās līdzsvarā vai mazšķīstoša savienojuma līdzsvarā.

Līdz ar to sudraba (I) nitrātu var aizstāt ar sudraba (I) hlorīdu šķīdumā, kurā tiek nodrošināta precīzā pretjonu (t.i. – hlorīdu) koncentrācija. Sudraba (I) hlorīda šķīdības līdzsvaru apraksta vienādojums $K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$, un, iestājoties līdzsvaram, šis vienādojums jebkuros apstākļos būs spēkā. 25 °C temperatūrā līdzsvara konstante $K_{sp} = 1,77 \cdot 10^{-10}$.

6. Aprēķiniet sudraba (I) jonu koncentrāciju (mol L⁻¹) piesātinātā NaCl šķīdumā, ja pieņem, ka nenotiek blakusreakcijas, un šādos apstākļos Cl^- jonu koncentrācija ir vienāda ar NaCl koncentrāciju! Zināms, ka 25 °C NaCl šķīdība 100 g H₂O ir 36,0 g, un pies. NaCl šķīduma blīvums ir 1,20 g mL⁻¹.
7. Aprēķiniet sudraba elektroda potenciālu 25 °C, ja tā pagatavošanā izmanto sudraba hlorīdu un piesātinātu nātrija hlorīda šķīdumu!
8. Kāds ir elektroķīmiskās šūnas potenciāls 25 °C, ja to veido no iepriekš aprakstītā Pt|Fe²⁺, Fe³⁺ elektroda un iepriekšējos punktos aprakstītā Ag|AgCl|NaCl elektroda?

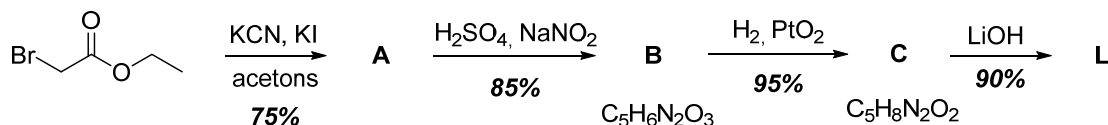
6. uzdevums**Vīna kristāli****19 punkti**

Pēterītis pamanīja, ka vecāku iztukšotajā vīna glāzē bija palikušas stikla lauskas. Taču tuvāk apskatot glāzi viņš saprata, ka tie ir caurspīdīgi mazšķīstošas vielas **A** kristāli, kas dabīgi veidojas vīnā un nav kaitīgi. **A** ir kāda sārmu metāla divvērtīgas organiskās karbonskābes skābes monosāls. Zināms, ka 1,00 g kristālu pārākumā pievienojot sālsskābi, tie izšķīst. Savukārt šim šķīdumam pievienojot svina (II) hlorīdu stehiometriskā attiecībā, izveidojās nogulsnes, kuru masa pēc žāvēšanas bija 1,888 g. Zināms, ka šajā reakcijām tiek iegūts sāls, kurā skābes anjona lādiņš ir -2 . Atlikušo šķīdumu ietvaicējot iegūst baltas nogulsnes ar masu 0,396 g. Zināms arī, ka neņemot vērā stereoizomēriju, **A** atbilstošā skābe ir simetriska molekula.

1. Aprēķināt, kurš sārmu metāls veido **A**!
2. Aprēķināt **A** anjona molmasu!
3. Kāda ir **A** anjona molekulformula, ja tas satur tikai oglekli, skābekli un ūdeņradi?
4. Uzrakstīt **A** formulu!
5. Uzrakstīt aprakstīto ķīmisko reakciju vienādojumus!
6. Cik hirālos atomus satur **A** monoanjons? Norādīt! Cik dažādi optiskie izomēri ir iespējami **A** monoanjonam, un cik tam atbilstošajai skābei?

7. uzdevums**Veltījums simtgadē****17 punkti**

Gudrais ķīmiķis Jāzepts par godu Latvijas valsts simtgadei vēlējās sintezēt kādu aminoskābi **L** ar molmasu 100 g/mol. Jāzepts izvēlējās sintēzi sākt no brometilacetāta pēc zemāk aprakstītās shēmas.



- 1) Nosaki aminoskābes **L** molekulformulu un uzzīmē struktūru.
- 2) Nosaki struktūras **A-C**.
- 3) Aprēķini kopējo sintēzes iznākumu %.
- 4) Piedāvā reaģentus un reakcijas apstākļus, kā no etilacetāta vienā solī iegūt izejvielu – brometilacetātu.
- 5) Solī **A** \rightarrow **B** sērskābe un nātrija nitrīts izveido reaģētspējīgu elektrofilu jonu **X**. Uzzīmēt jona **X** Luisa struktūru, parādot nedalītos elektronu pārus.
- 6) Norādi, kuros soļos veidosies izomēri un norādi, kāda veida izomēri tie ir.