



I E G U L D Ī J U M S T A V Ā N Ā K O T N Ē

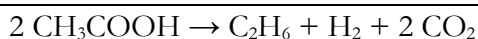
Projekta numurs: 8.3.2.1/16/I/002

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**.

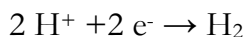
1) Nosaki savienojumus **A-D**.**A** = H₂**B** = CO₂**C** = C₂H₆**D** = HCO₂H (ieskaita arī skābeņskābi C₂H₂O₄)1+1+1+1 *punkti*

2) Uzraksti etiķskābes elektrolīzes vienādojumu.

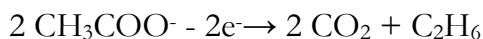
1 *punkts*

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.

Uz katoda – reducēšanās



Uz anoda – oksidēšanās

2·0,5+2·1 *punkti*

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 T₁ kelvinos, pie kura gāzu maisījuma spiediens kļūs lielāks par atmosfēras spiedienu. Zināms, ka 1 atm=1,013·10⁵ Pa un R=8,3145 J/(mol·K)

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})=0.150 \text{ L} \cdot 4.505 \text{ M}=0.676 \text{ mol}$$

$$n(\text{gāzes})=n(\text{C}_2\text{H}_6)+n(\text{H}_2)+n(\text{CO}_2)=0.5 \cdot n(\text{CH}_3\text{COOH})+0.5 \cdot n(\text{CH}_3\text{COOH})+n(\text{CH}_3\text{COOH})=2 \cdot n(\text{CH}_3\text{COOH})=0.676 \text{ mol} \cdot 2=1.35 \text{ mol}$$

$$T = \frac{p \cdot V}{n \cdot R} = \frac{1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0.0375 \text{ m}^3}{1.35 \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})} = \mathbf{338 \text{ K}}$$

1+1 punkti

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)?

- a) Tilpuma korekcijas: ideālas gāzes modelī pieņem, ka molekulas neaizņem telpu
 b) Spiediena korekcijas: ideālas gāzes modelī pieņem, ka sadursmes starp molekulām ir elastīgas un starp molekulām neeksistē mijiedarbības spēki (pievilkšanās un atgrūšanās) 1+1 punkti

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

Piezīme: Šajā apakšpunktā pieņem, ka vienādas gāzes molekulas uzvedas kā reālas gāzes, taču, attiecībā pret citām gāzēm, kā ideālas gāzes.

Kopējais sistēmas spiediens ir vienāds ar visu gāzu veidoto parciālspliedienu summu.

$$p(\text{kopējais}) = p(\text{CO}_2) + p(\text{H}_2) + p(\text{C}_2\text{H}_6)$$

Šeit (atšķirībā no ideālas gāzes modeļa) parciālspliedienu vairs nav proporcionāli gāzu mola daļām.

Vispirms aprēķina katras gāzes vielas daudzumu.

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.150 \text{ L} \cdot 4.505 \text{ M} = \mathbf{0.676 \text{ mol}}$$

$$n(\text{H}_2) = n(\text{CH}_3\text{COOH}) / 2 = \mathbf{0.338 \text{ mol}}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_6) = n(\text{CH}_3\text{COOH}) / 2 = \mathbf{0.338 \text{ mol}}$$

No van der Vālsa vienādojuma izsaka spiedienu

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{(V - n \cdot b)} - \frac{a \cdot n^2}{V^2}$$

Aprēķina katras gāzes radīto parciālspliedienu. Jāievēro, ka tā kā konstantēs a un b tilpuma parametrs ir L nevis m³, tad arī parciālspliediena aprēķināšanā tilpums jāievieto L! Tas pats ar spiedienu (parciālspliedienu iegūst bar).

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{0.676 \text{ mol} \cdot 0.083145 \text{ L} \cdot \frac{\text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 400 \text{ K}}{\left(37.5 \text{ L} - 0.676 \text{ mol} \cdot 0.04286 \frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)} - \frac{3.658 \text{ bar} \cdot \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2} \cdot (0.676 \text{ mol})^2}{(37.5 \text{ L})^2}$$

$$= 0.599 \text{ bar}$$

$$P(\text{H}_2) = \mathbf{0.300 \text{ bar}}$$

$$P(\text{C}_2\text{H}_6) = \mathbf{0.299 \text{ bar}}$$

$$p(\text{kopējais}) = p(\text{CO}_2) + p(\text{H}_2) + p(\text{C}_2\text{H}_6) = \mathbf{1.198 \text{ bar}} \quad 3 \cdot 0.5 + 0.5 \text{ (par formulu)} + 3 \cdot 0.5 + 0.5 \text{ punkti}$$

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**?

<p>Skābekļa masas daļa oksīdā X_2O_a (kur pie pāra oksidēšanās pakāpēm 2 pie X saīsināsies) ir:</p> $w_o = \frac{16a}{2 \cdot A_X + 16a}$ $w_o \cdot 2 \cdot A_X + w_o \cdot 16a = 16a$ <p>Varam izteikt no vienādojuma A_X (pirms tam to izdalot ar 2):</p> $A_X = \frac{8a(1 - w_o)}{w_o} = \frac{8 \cdot a(1 - 0,4708)}{0,4708}$ <p>Vienīgais uzdevuma nosacījumiem atbilstošais elements ir Al ($A = 26,98$ g/mol) (dažos citos gadījumos atrodam vai nu nemetāls vai metālus, kam nevar būt attiecīgā oksidēšanās pakāpe). Tātad X = Al un oksīds ir Al_2O_3.</p> <p style="text-align: right;">2 punkti</p>
--

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**?

<p>B = $Al(OH)_3$ C = $AlO(OH)$ D = $NaAl(OH)_4$</p> <p style="text-align: right;">3 punkti</p>
--

3. Uzrakstīt aprakstīto ķīmisko reakciju vienādojumus!

<p>$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow NaAl(OH)_4$ $AlO(OH) + NaOH + H_2O \rightarrow NaAl(OH)_4$ $NaAl(OH)_4 \rightarrow Al(OH)_3 + NaOH$ $2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$</p> <p style="text-align: right;">2 punkti</p>
--

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

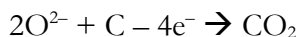
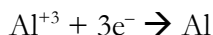
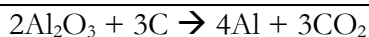
<p>Dzelzs nav amfotērs, un līdz ar to nešķīdis nātrija hidroksīdā. Silikāti neizgulsnēsies, kad šķīdums tiks atdzesēts.</p> <p style="text-align: right;">2 punkti</p>
--

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**?

<p>Al_2O_3 reakcijā ar nātrija hidroksīdu un HF alumīnijs veidos anjonu, turklāt HF klātienē šis anjons saturēs fluoru. Katjons savukārt būs kālijs, un tā kā anjonam ir oktaedriskā forma, E = Na_3AlF_6 F = CO; G = CO_2</p> <p style="text-align: right;">2+2·0,5 punkti</p>
--

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



1+2·0,5 punkti

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

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

Savienojums ir veidots no Al_2O_3 un Cr_2O_3 . Cr_2O_3 molmasa ir 152,0 g/mol, un Cr masas daļa tajā ir 68,42%. Ja Cr masas daļa ir 1,025%, tad Cr_2O_3 masas daļa ir $w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{w(\text{Cr})}{w(\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3)} = \frac{1,025}{0,6842} = 1,50\%$.

Līdz ar to Al_2O_3 masas daļa ir 98,50%. Tā kā Al masas daļa Al_2O_3 ir 52,92%, tad Al masas daļa ir $w(\text{Al}) = w(\text{Al}_2\text{O}_3)w(\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3) = 98,50 \cdot 0,5292 = 52,13\%$.

Izdalot abu metālu masas daļu ar molmasu nonāksim līdz to daudzuma attiecībai:

$$n(\text{Al}) : n(\text{Cr}) = \frac{w(\text{Al})}{A(\text{Al})} : \frac{w(\text{Cr})}{A(\text{Cr})} = \frac{52,13}{26,98} : \frac{1,025}{52,00} = 1,932 : 0,0197 = 98 : 1$$

3 punkti

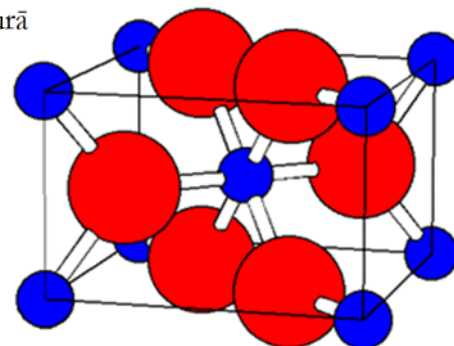
8. Cik **A** struktūras elementāršūnas ir jāapskata, lai šajā kopā vidēji atrastu 1 hroma atomu, ja zināms, ka elementāršūnā ietilpst sešas oksīda formulvienības?

Tā kā uz katriem 98 Al atomiem būs 1 Cr atoms, kopumā uz 99 atomiem būs 1 Cr atoms. Ja elementāršūnā ir 6 Me_2O_3 formulvienības, tas nozīmē ka tajā būs 12 atomi. Tā kā $\frac{99}{12} = 8,25$, tad 99 metāla atomi būs **8,25** elementāršūnās, un līdz ar to jāņem **9 elementāršūnas**, lai tajās vidēji atrastu 1 hroma atomu (jo elementāršūnās būs tikai 96 atomi).

2 punkti

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**?



Skābekļa masas daļa oksīdā Y_2O_a (kur pie pāra oksidēšanās pakāpēm 2 pie **X** saīsinašies) ir:

$$w_o = \frac{16a}{2 \cdot A_Y + 16a}$$

$$w_o 2 \cdot A_Y + w_o 16a = 16a$$

Varam izteikt no vienādojuma A_Y (pirms tam to izdalot ar 2):

$$A_Y = \frac{8a(1 - w_o)}{w_o} = \frac{8 \cdot a(1 - 0,401)}{0,401}$$

Uzdevuma nosacījumiem atbilst gan Mg ($A = 23,9 \text{ g/mol}$), gan Ti ($A = 47,8 \text{ g/mol}$) (dažos citos gadījumos atrodam vai nu nemetāls vai metālus, kam nevar būt attiecīgā oksidēšanās pakāpe). Aprēķinātās molmasas sakritība labāka ir Ti, turklāt saskaitot atomus (skatīt nākamo atbildi), nonākam pie tā, ka attiecība $\text{Y} : \text{O} = 1:2$, līdz ar ko metāls = **Ti** un oksīds ir **TiO₂**. 2 punkti

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 šūnam pieder šis atoms.*

Tā kā 8 metāla atomi atrodas uz virsotnēm (un šūnai pieder 1/8 no katra) un viens atrodas šūnas vidū, ir $8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2$ metāla atomi.

Tā kā 4 O atomi atrodas uz skaldnes (un šūnai pieder 1/2 no katra) un divi atrodas šūnas iekšienē, ir $4 \cdot \frac{1}{2} + 2 = 4$ O atomi.

2 punkti

11. Cik oksīda formulvienību ietilpst elementāršūnā?

Šūnā atrodas Ti_2O_4 , tātad 2 oksīda TiO_2 formulvienības.

1 punkts

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

Tā kā elementāršūna ir kuba paralēlskaldnis, tās tilpums ir:

$$V = a^2 c = (4,594 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 (2,959 \cdot 10^{-10} \text{ m}) = 6,24 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 = 6,24 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

Elementāršūnas blīvums ir vienāds ar:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{V} = \frac{N \cdot M}{V \cdot N_A} = \frac{2 \cdot 79,87}{6,24 \cdot 10^{-23} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 4,25 \text{ g}/\text{cm}^3$$

3 punkti

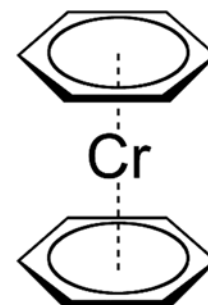
3. uzdevums

Apefīti 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.



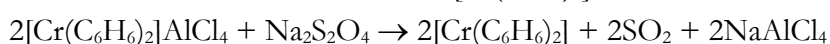
1. Kāda ir hroma oksidēšanās pakāpe šai kompleksā, kad a) tas ir jons ar lādiņu +1, un b) kad tas ir neitrāls savienojums.

Benzols ir neitrāla molekula, un to jonizēt ir ļoti grūti (lai neteiktu neiespējami), tādēļ Cr lādiņš vienāds ar kopējo kompleksā jona lādiņu

a) Cr^+ b) Cr^0

1 punkts

2. Uzrakstiet aprakstīto ķīmisko reakciju vienādojumus.



3 punkti

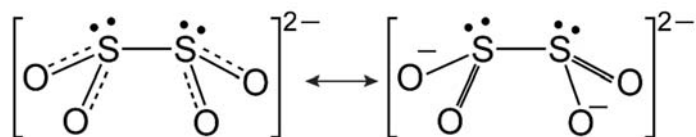
3. Izmantojot uzzīmēto sendviča kompleksa struktūru, paskaidrojiet, kāda ķīmiskā saite saista hromu ar benzolu?

Nemot vērā attēlojumu, hroms saistās ar benzola gredzena konjugētās sistēmas π elektroniem, visticamāk pēc donora-akceptora mehānisma.

1 punkts

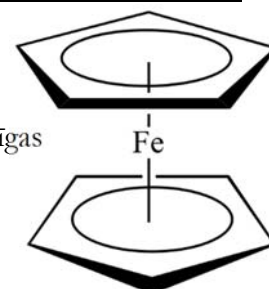
4. Zinot, ka abi sēra atomi $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ir identiski, nosakiet sēra oksidēšanās pakāpi un uzzīmējiet anjona $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ Luisa struktūrformulu.

Ja abi S atomi ir identiski, abi tie būs ekvivalenti "centrālie" atomi, un 4 O atbildīs pa 2, kas saistīti ar S ar 1 saiti, un pa 2, kas saistīti ar dubultsaiti. Tātad oksidēšanās pakāpe būs **+3**, un struktūra:



2 punkti

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!

Aprēķinam **Y** molmasu: $M(\text{Y}) = d \cdot M(\text{H}_2) = 14 \cdot 2 = 28$

Šai molmasai atbilst N_2 , CO un C_2H_4 , no kuriem tikai **CO** varētu klasificēt kā indīgu. 1 punkts

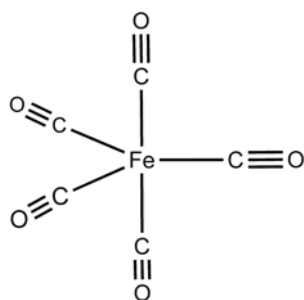
6. Kāda ir dzelzs oksidēšanās pakāpe ferrocēnā, un kāda kompleksā **X**?

Ferrocēnā ligandi ir monoanjoni, tādēļ Fe lādiņš ir **+2**, kamēr **X** ligandi ir neitrālas molekulas, un Fe lādiņš ir **0**.

1 punkts

7. Uzzīmējiet kompleksa **X** struktūru, uzskatāmi attēlojot a) tā ģeometrisko formu un b) liganda saistību ar dzelzi.

Tā kā tas ir Fe komplekss ar 5 ekvivalentiem ligandiem, tā uzbūve būs trigonāla bipiramīda. Co Luisa struktūra ir dota zemāk, bet par spīti atomu elektronegativitātēm tieši nedalītais elektronu pāris pie CO ir tas, kas veido saiti ar Fe kompleksā **X**.



2 punkti

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.

Ciklopentadienil gredzenā C_5H_5^- visi H atomi un C atomi atradīsies planāri 1 plaknē, un tā kā uz C atoma, kas neveido dubultsaites ir nedalītais elektronu pāris, tad veidosies konjugēta π elektronu sistēma.

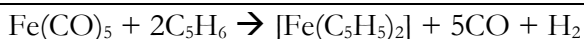
Ciklopentadiēnā visi C atomi būs vienā plaknē, bet CH_2 H atomi pie būs novietot uz leju un augšu no šīs plaknes. Šai molekulā nebūs konjugētas elektronu sistēmas.



Tā kā ciklopentadienilanjonā ir 6 π elektroni, tas būs aromātisks.

2 punkti

9. Uzrakstīt ferrocēna iegūšanas ķīmiskās reakcijas vienādojumu.

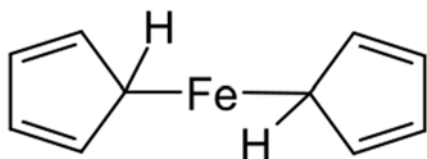


1 punkts

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!

Nepareizā struktūra atbildīs ķīmiskās saites veidošanai starp Fe un C atomu ar nedalīto elektronu pāri.



1 punkts

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, 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** 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 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.

X masas daļa hlorīdā XCl_a ir:

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

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

Varam izteikt no vienādojuma A_X :

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

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 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$. 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 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. 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 $\text{Pt} + 2$ koordinācijas skaitlis ir 4, tālab:



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

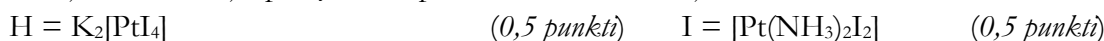


Varam aprēķināt, ka otra Pt hlorīda formulā a būs:

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

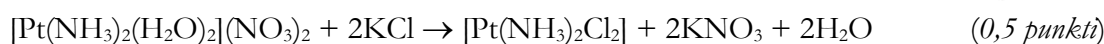
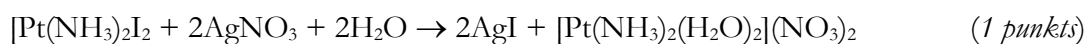
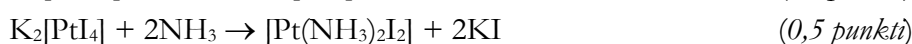
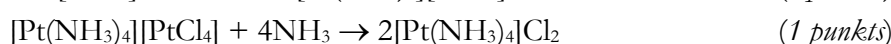


Sekojo informācijai par ķīmisko pārvērtību stehiometriju, nosakām, ka:



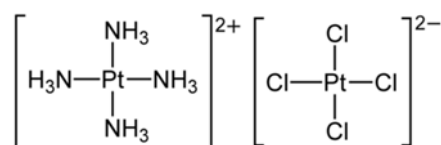
Tātad $B = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, kura empīriskā formula patiesi ir identiska $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$.
(1 punkti)

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**).

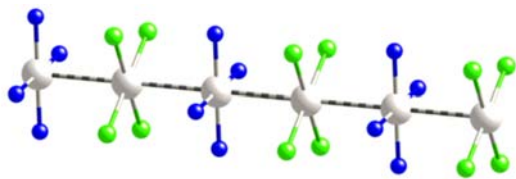
Abi joni būs planāri:



1 punkti

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

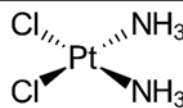
Tā kā abi joni ir planāri, un Pt atomi saistās ķēdē, tas uzbūve būs šāda:



2 punkti

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

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



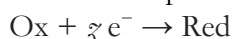
0,5 punkti

5. uzdevums

Potenciālu medības

14 punkti

Zināms, ka elektroķīmiskās šūnas elektrodzinejspēku (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:



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

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

Aprēķinām dzelzs (II) un dzelzs (III) koncentrāciju iegūtajā šķīdumā:

$$n(Fe^{2+}) = n(FeCl_2) = \frac{m}{M} = \frac{1,00}{126,75} = 0,00789 \text{ M} \quad (0,5 \text{ punkti})$$

$$n(Fe^{3+}) = n(FeCl_3 \cdot 6H_2O) = \frac{m}{M} = \frac{2,00}{270,32} = 0,00740 \text{ M} \quad (0,5 \text{ punkti})$$

Pusreakcija ir $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$

Tagad varam aprēķināt elektroda potenciālu, zinot ka $z = 1$:

$$E(Fe) = E^o - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{red}}{c_{ox}} = 0,771 - \frac{8,314 \cdot 298,15}{1 \cdot 96486} \ln \frac{0,00789}{0,00740} = 0,769 \text{ V} \quad (1 \text{ punkts})$$

2. Par cik izmainās elektroda potenciāls 25 °C, ja a) dzelzs (II) koncentrāciju samazina 10 reizes un b) dzelzs (III) koncentrāciju samazina 10 reizes?

- a) Ja dzelzs (II) koncentrāciju samazina 10 reizes, $E = 0,829$ V un $\Delta E = 0,0592$ V
 - b) Ja dzelzs (III) koncentrāciju samazina 10 reizes, $E = 0,710$ V un $\Delta E = 0,0592$ V
 - c) $\Delta E = 0,0592$ V
- (1 punkts)

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 $E^o = 0,800$ 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.*

Pusreakcija ir $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

$$E(\text{Ag}) = E^o - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{ox}}} = 0,800 - \frac{8,314 \cdot 298,15}{1 \cdot 96486} \ln \frac{1}{0,0200} = 0,699 \text{ V} \quad (2 \text{ punkti})$$

4. Kāds ir elektroķīmiskās šūnas potenciāls 25 °C, ja to veido no abiem aplūkotajiem elektrodiem?
Piezīme: pozitīvais elektrods ir elektrods ar lielāko potenciālu.

$$EDS = E_{\text{kat (+)}} - E_{\text{anod (-)}} = 0,769 - 0,699 = 0,070 \text{ V} \quad (1 \text{ punkts})$$

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. *Ignorejiet to, ka šādos apstākļos Nernsta vienādojumā vairs nav korekti lietot koncentrāciju!*

Aprēķināsim sudraba (I) jonu koncentrāciju šajā šķīdumā:

Ja šķīdumu iegūst šķīdinot 256 g AgNO₃ 100 g ūdens, šķīduma masa ir 356 g, un tilpums $V = \frac{m}{\rho} = \frac{356}{2,05} = 173,7 \text{ mL}$

Izšķīdušā sudraba (I) nitrāta daudzums būs vienāds ar sudraba jonu daudzumu:

$$n(\text{Ag}^+) = n(\text{AgNO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{256}{169,9} = 1,507 \text{ mol}$$

Un koncentrācija būs:

$$C(\text{Ag}^+) = \frac{n(\text{Ag}^+)}{V} = \frac{1,507}{0,1737} = 8,68 \text{ M}$$

$$E(\text{Ag}) = E^o - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{ox}}} = 0,800 - \frac{8,314 \cdot 298,15}{1 \cdot 96486} \ln \frac{1}{8,68} = 0,856 \text{ V}$$

(3 punkti)

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 $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$, 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.

Izšķīdinot 100 g H₂O 36,0 g NaCl, iegūstam 136,0 g šķīduma, kurā NaCl daudzums ir:

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{m}{M} = \frac{36,0}{58,44} = 0,616 \text{ mol}$$

Šī šķīduma tilpums ir $V = \frac{m}{\rho} = \frac{136,0}{1,20} = 113 \text{ mL} = 0,113 \text{ L}$, un līdz ar to koncentrācija ir:

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{n}{V} = \frac{0,616}{0,113} = 5,45 \text{ M}$$

Tā kā šādos apstākļos hlorīdu koncentrāciju nosaka NaCl koncentrācija, un sudraba jonu koncentrācija būs:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,77 \cdot 10^{-10}}{5,45} = 3,25 \cdot 10^{-11} \text{ M} \quad (3 \text{ punkti})$$

7. Aprēķiniet sudraba elektroda potenciālu 25 °C, ja tā pagatavošanā izmanto sudraba hlorīdu un piesātinātu nātrija hlorīda šķīdumu!

$$E(\text{Ag}) = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{ox}}} = 0,800 - \frac{8,314 \cdot 298,15}{1 \cdot 96486} \ln \frac{1}{3,25 \cdot 10^{-11}} = 0,180 \text{ V} \quad (1 \text{ punkts})$$

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?

$$EDS = E_{\text{kat}(+)} - E_{\text{anod}(-)} = 0,769 - 0,180 = 0,589 \text{ V} \quad (1 \text{ punkts})$$

6. uzdevums

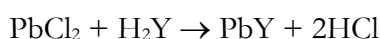
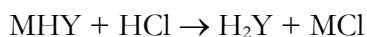
Vīna kristāli

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 reakcijā 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**!

Sāk ar 1,00 g **A**. Atbilstošo divvērtīgo skābi apzīmēsim kā H₂Y, bet tās sārmu metāla sāli kā MHY. Ar to veic šādas pārvērtības:



Tātad rodas 1,888 g svina sāls PbY, savukārt pēc ietvaicēšanas iegūst 0,396 g sāls MCl.

Tā kā abas reakcijas notiek stehiometriskā attiecībā 1:1, tad varam sastādīt šādu vienādību:

$$\frac{m(\text{MHY})}{M(\text{MHY})} = \frac{m(\text{PbY})}{M(\text{PbY})} = \frac{m(\text{MCl})}{M(\text{MCl})}$$

Elementu vai jonu atommasas apzīmējot ar to ķīmiskajiem simboliem vai ieviestajiem apzīmējumiem varam uzrakstīt:

$$\frac{1,000}{M + H + Y} = \frac{1,888}{Pb + Y} = \frac{0,396}{M + Cl}$$

$$\frac{1,000}{M + 1,01 + Y} = \frac{1,888}{207,2 + Y} = \frac{0,396}{M + 35,45}$$

No šī varam izveidot 2 vienādojumus. Pirmais būtu

$$\frac{1,000}{M + 1,01 + Y} = \frac{1,888}{207,2 + Y}$$

Tā kā, ja $\frac{a}{b} = \frac{c}{d}$ ir ekvivalents: $\frac{b}{a} = \frac{d}{c}$, varam uzrakstīt, ka:

$$M + 1,01 + Y = \frac{207,2}{1,888} + \frac{Y}{1,888}$$

$$M - \frac{Y}{1,888} + Y = 109,75 - 1,01$$

$$M + 0,470 Y = 108,74$$

Otrais vienādojums analogi būs:

$$\frac{1,000}{M + 1,01 + Y} = \frac{0,396}{M + 35,45}$$

$$M + 1,01 + Y = \frac{M}{0,396} + \frac{35,45}{0,396}$$

$$M + Y - \frac{M}{0,396} = +89,52 - 1,01$$

$$Y - 1,525 M = +88,51$$

$$Y = 88,51 + 1,525 M$$

Ievietojam Y no 2. vienādojuma pirmajā:

$$M + 0,470 (88,51 + 1,525 M) = 108,74$$

$$M + 41,60 + 0,717 M = 108,74$$

$$M = \frac{108,74 - 51,60}{1,717} = 39,1 \text{ g/mol}$$

Tātad $M = \mathbf{K}$.

(6 punkti)

2. Aprēķināt **A** anjona molmasu!

$$\text{Tā kā } Y = 88,51 + 1,525 M = 88,51 + 1,525 \cdot 39,1 = 148,14 \text{ g/mol}$$

(3 punkti)

3. Kāda ir **A** anjona molekulformula, ja tas satur tikai oglekli, skābekli un ūdeņradi?

Tā kā **A** ir dikarbonskābe, anjonā būs 2 COO^- grupas, līdz ar ko atlikušās daļas molmasa būs $148,14 - 2 \cdot (12,01 + 32,00) = 60,12 \text{ g/mol}$

Ja aplūko gadījumu, kad anjona vidus, kas savieno COO^- grupas, satur 4 C atomus, pāri paliek $60,12 - 48,04 = 12,08 \text{ g/mol}$, kas ir par daudz H atomiem, bet par maz O atomam.

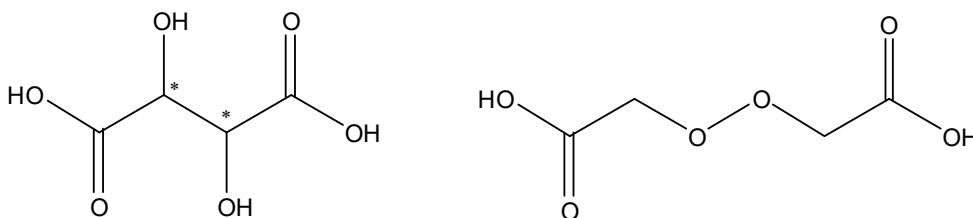
Ja aplūko gadījumu, kad anjona vidus satur 3 C atomus, pāri paliek $60,12 - 36,03 = 24,09 \text{ g/mol}$, un ja noņem 1 O atomu, paliek $8,09 \text{ g/mol}$, kas ir par daudz H atomiem.

Ja aplūko gadījumu, kad anjona vidus satur 2 C atomus, pāri paliek $60,12 - 24,02 = 36,1 \text{ g/mol}$, un ja noņem 2 O atomu, paliek $4,1 \text{ g/mol}$, kas kļūdas robežās atbilst 4 H atomiem. Tātad anjona vidus būs $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_4$, un anjona **A** molekulformula būs $\mathbf{C}_4\text{O}_6\text{H}_4^{2-}$.

(3 punkti)

4. Uzrakstīt **A** formulu!

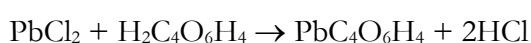
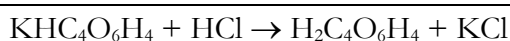
Varam nonākt pie divām iespējamām simetriskām struktūrām: dihidroksibutāndiskābes (pa kreisi) un peroksidiētiskābes (pa labi)



Tomēr tā kā peroksidiētiskābei nebūs stereoisomēru (turklāt tā ir nestabila un līdz ar to vīnā ilgstoši nevarētu pastāvēt), korektā molekula ir **dihidroksibutāndiskābe** jeb triviāli vīnskābe.

(2 punkti)

5. Uzrakstīt aprakstīto ķīmisko reakciju vienādojumus!



(2 punkti)

6. Cik hirālos atomus satur **A** monoanjons? Norādīt! Cik dažādi optiskie izomēri ir iespējami **A** monoanjonam, un cik tam atbilstošajai skābei?

Gan monoanjons, gan pati skābe satur pa 2 hirālajiem C atomiem (skatīt attēlā ar *).

Tomēr: monoanjonam būs $2^2 = 4$ optiskie izomēri (RR, SS, RS un SR), kamēr skābei būs par 1 mazāk (jo tā ir simetriska un līdz ar to RS un SR izomēri būs identiski) un tie būs 3: SS-vīnskābe, RR-vīnskābe un SR-mezovīnskābe.

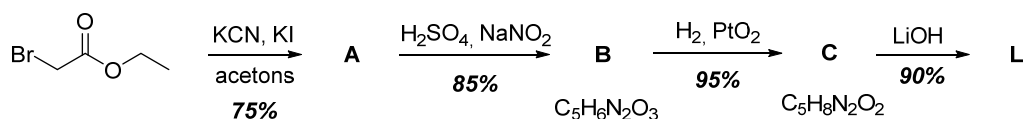
(3 punkti)

7. uzdevums

Veltījums simtgadē

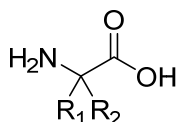
17 punkti

Gudrais ķīmiķis Jāzepts par godu Latvijas valsts simtgadei vēlējās sintetēt 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.

Tā kā **L** ir aminoskābe, var uzrakstīt vispārīgā formā.



$$M(\text{R}_1) + M(\text{R}_2) = 100 - M(\text{NH}_2\text{C}) - M(\text{COOH}) = 27 \text{ g/mol}$$

(1 punkts)

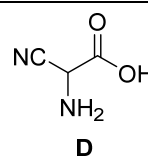
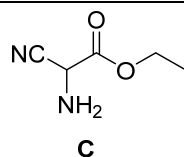
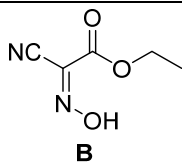
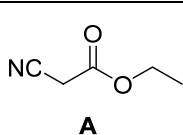
Vienīgais derīgais variants R_1 un $\text{R}_2 = \text{H}$ un CN .

(1 punkts)

Molekulformula – $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$

(1 punkts)

2) Nosaki struktūras **A-C**.



(1+2+1+2 punkti)

3) Aprēķini kopējo sintēzes iznākumu %.

$$\text{Iznākums} = 0.75 \cdot 0.85 \cdot 0.95 \cdot 0.90 = 55\%$$

(1 punkts)

4) Piedāvā reagentus un reakcijas apstākļus, kā no etilacetāta vienā solī iegūt izejvielu – brometilacetātu.

Pieņemamie varianti:

- Skābe vai bāze + Br_2
- HOBr + skābe
- NBS, piridīnija tribromīds vai cits bromēšanas reaģents

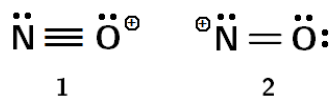
(2 punkti)

Ja ir tikai Br_2

(1 punkts)

5) Solī $\text{A} \rightarrow \text{B}$ sērskābe un nātrija nitrīts izveido reaģētspējīgu elektrofilu jonu **X**. Uzzīmēt jona **X** Luisa struktūru, parādot nedalītos elektronu pārus.

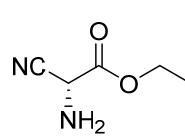
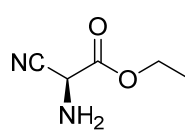
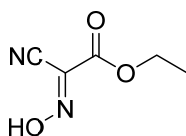
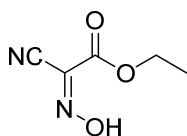
Der jebkura no rezonanses formām.



(2 punkti)

6) Norādi, kuros soļos veidosies izomēri un norādi, kāda veida izomēri tie ir.

Izomēri veidosies soļos **B** un **C**. Oksīmam ir dubultsaites izomērija (cis/trans izomēri) un reducējot oksīmu veidojas hirāls centrs, līdz ar to stereoisomēri (enantiomēri).



(2·0.5+1+1 punkti)