

Kīmiķu dārzs 2021

11. – 12. klase

2. kārtā

Uzdevumu komplekts

Risinot uzdevumus, lūdzam ievērot:

- uzdevumu risināšanas laiks ir **no 11.00 līdz 15.00**;
- olimpiādes laikā komanda aicināta sadarboties, sazinoties savā starpā Zoom vai kādā citā platformā;
- skaitliskos jautājumos tiks ieskaitītas atbildes ar ne vairāk kā 5% atšķirību no pareizās vērtības, ja nav norādīts citādi;
- ja uzdevumā nav norādīts citādi, hlora atommasu pieņemt kā 35,5, visu pārējo elementu atommasas noapaļot līdz tuvākajam veselajam skaitlim;
- ja uzdevumā nav norādīts citādi, pieņemt, ka visas reakcijas norisinās kvantitatīvi (pilnībā), visas nogulsnes izkrīt pilnībā un nesatur šķīdinātāja paliekas un visu gāzu tilpumi doti normālos apstākļos (n.a. – 1 bar, 0 °C).

Jums tiek piedāvāti uzdevumi piecās kategorijās – neorganiskā ķīmija (N), organiskā ķīmija (O), analītiskā ķīmija (A), fizikālā ķīmija (F) un eksperimentālais uzdevums (E).

Visticamāk, jūs dotajā laikā neizpildīsiet visus uzdevumus perfekti. Tādēļ atcerieties strādāt komandā, sadalīt darbu un koncentrēties uz tiem uzdevumiem, ko jūs varat izpildīt. **Vēlam veiksmi!**



Kīmiku dārzs 2021

11.–12. klase

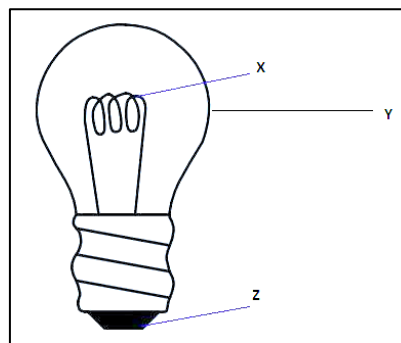
2. kārtā

Neorganiskā ķīmija (36% no kopējiem punktiem)

N1. Kvēlspuldziņu spīdzināšana (11,5 punkti)

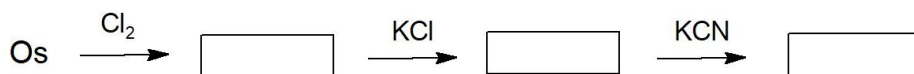
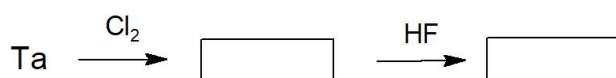
Kvēlspuldzītēm ir interesantāka vēsture nekā varētu likties. Protams, mūsdienās šāda veida spuldzes sastapt būs visai grūti, taču iedomāsimies, ka tikko nosvinēts Jaunais gads un pienācis 1906. gads. Esam kādā laboratorijā, kur pēta kvēlspuldžu efektivitāti, izmantojot dažādus metālus kvēldiega (attēlā norādīts ar X) vietā.

Plaši zināms fakts ir, ka parasti kvēldieģus izgatavoja no volframa, bet jūs varat noprast, ka šeit tiek eksperimentēts arī ar spuldzītēm, kas satur tantāla un pat osmija kvēldieģus.



Neaizstājama sastāvdaļa kvēlspuldzēm ir arī inertas gāzes atmosfēra spuldzes iekšpusē (attēlā norādīta ar Y). Bet kas gan notiek, ja argona vai slāpekļa vietā iepilda hloru un spuldzītei pieslēdz strāvu? Vai tas varētu uzlabot tās darbību...?

Tā kā kvēldiegi pamatīgi uzkarst, tad šādās temperatūrās katrs no trijiem metāliem reaģē ar hloru, veidojot šo metālu hlorīdus. Apskatīsim dažas ķīmiskās pārvērtības, ko varētu tālāk veikt. Zināms, ka divi no metāliem to reakcijā ar hloru oksidējas līdz to augstākajām oksidēšanās pakāpēm, bet trešā metāla hlorīdā attiecīgā metāla masas daļa ir 57,23%.





KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

2. kārtā

N1.1. Uzrakstiet ķīmiskās formulas pareizajiem savienojumiem no katra tukšā lodziņa (visos lodziņos jābūt vielām, kas satur attiecīgo metālu)! Neviens no savienojumiem volframa pārvērtību rindā nesatur ūdeņraža atomus. (9 punkti)

N1.2. Kāda ģeometriskā struktūra ir kompleksam, kas veidojas osmija pārvērtību virknes beigās? Īsi aprakstiet to ar vārdiem. (1 punkts)

N1.3. Uzzīmējiet volframa hlorīda hidrolīzes produktu struktūras (3 vielas no shēmas)! (1,5 punkts)



KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

2. kāрта

N2. Nerātnais metāls (13 punkti)

Metāls **X** reaģē ar sālsskābi, veidojot tā divvērtīgā hlorīda šķīdumu. Šis šķīdums ir gaiši rozā krāsā, un tam piemīt vairākas ļoti savādas īpašības.

Ar šādiem metāla **X** jonu šķīdumiem ir jādarbojas uzmanīgi, jo tie spontāni izdala siltumu un pietiekoši augstās koncentrācijās var pat sākt iztvaikot. Vēl var novērot, ka metālu **X** un tā jonu šķīdumus pastāvīgi apņem blāvi zila gaisma. No šķīdumiem visu laiku var novērot lēnu gāzes izdalīšanos. Turklāt X^{2+} joni ir nestabili, jo ar tiem notiek visai īpatnējs pašoksīdēšanās process, un šķīdumā veidojas X^{4+} joni. Šo procesu var aprakstīt dažādos veidos; tālāk dota viena iespējamā pārvērtību virkne.

Reakcijā (1) no X^{2+} jona veidojas cits metāls **A** un jons B^{2+} . (Šī reakcija ir atbildīga par siltuma izdalīšanos.) Jonu B^{2+} biežāk sauc citā, specifiskā nosaukumā. Tas ir ļoti reaģētspējīgs; saduroties ar ūdeni, notiek reakcija (2), veidojas gāze **B** un ūdeņraža peroksīds. Visbeidzot ūdeņraža peroksīds reaģē ar X^{2+} joniem skābā vidē, veidojot X^{4+} jonus – reakcija (3). Zināms, ka +4 ir šī metāla raksturīgākā oksidēšanās pakāpe, bet iespējama arī +2 vai +6.

Ja izmēra eksperimentā izmantotā metāla **X** un iegūtā metāla **A** atommasu attiecību, iegūst $A(X)/A(A) = 1,0194$. (Šīs atommasas ir dotas konkrētam izotopam un var nesakrist ar relatīvajām atommasām, kas dotas ķīmisko elementu periodiskajā tabulā!)

N2.1. Uzrakstīt vielu **X**, **A**, **B** ķīmiskās formulas (tikai elementa simbolu). (4,5 punkti)

N2.2. Uzrakstīt reakciju (1), (2), (3) vienādojumus (kur iespējams, saīsināto jonu vienādojumus). (4,5 punkti)

N2.3. Kā biežāk sauc jonu B^{2+} , sevišķi tad, ja tas izdalās tādās reakcijās kā (1)? (1 punkts)



Ķīmiku dārzs 2021

11.–12. klase

2. kāрта

Faktam, ka reakcijā **(1)** izdalās siltums, ir perspektīvs pielietojums **X** noteikšanā ar kalorimetrijas metodi. Tiek lēsts, ka viens grams **X** vienas sekundes laikā izdala 140 džoulus siltuma (t.i., tā ekvivalentā jauda ir 140 vati).

2,0 gramus dažādu rūdu, kas satur **X** kā piemaisījumu, izšķīdināja sālsskābē un nogaidīja, līdz temperatūras izmaiņa no parauga reakcijas ar sālsskābi izlīdzinājās ar apkārtējo vidi. Tad šķīdumu atšķaidīja līdz 20 mililitru tilpumam un ievietoja slēgtā kalorimetrā, novērojot tā temperatūru ik pēc 5 minūtēm. Rezultātus apkopoja tabulā:

Δt , min	0	5	10	15
T , °C	21,3	24,4	27,2	30,1

Pieņemt, ka šķīduma blīvums ir 1000 g L^{-1} un īpatnējā siltumietilpība ir $4200 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Metāla **X** daudzuma samazināšanos pieņemt par nebūtisku.

N2.4. Kāda ir **X** masas daļa paraugā? Izteikt to procentos! (3 punkti)



KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

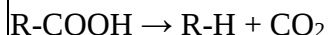
2. kārtā

N3. Nē, O, CO un CO₂ mums nevajag (17,5 punkti)

Organiskajā sintēzē plaši tiek izmantotas dekarboksilēšanas un deoksigenēšanas reakcijas, kuras var veikt ar dažādu reaģentu palīdzību. Šajā uzdevumā tiks aplūkoti divi dažādi reaģenti un to sintēze.

Lai labāk saprastu, kas ir dekarboksilēšanas un deoksigenēšanas reakcijas, zemāk norādītas shēmas, kā tās noris (ši informācija uzdevuma risināšanai nav nepieciešama).

Dekarboksilēšanas reakcijā karbonskābe zaudē CO₂, karboksilgrupu aizvieto ar ūdeņraža atomu (RCOOH → RH + CO₂), savukārt deoksigenēšanas reakcijā spirta hidroksilgrupu aizvieto ar ūdeņraža atomu (ROH → RH + skābekli saturoši blakusprodukti).



Dekarboksilēšanas reakcijas shēma



Deoksigenēšanas reakcijas shēma

No reaģentiem, kuru sintēzes tiks apskatītas šajā uzdevumā, viens ir neorganisks sāls, bet otrs – neorganisks komplekss. Pirmais reaģents satur metālu **X**, otrais – metālu **Y**, kas periodiskajā tabulā atrodas vienu periodu augstāk nekā **X** (ne obligāti tajā pašā grupā). Abiem reaģentiem kopīgs tas, ka katra savienojuma formulvienībā ir tikai viens metāla atoms.

Reaģents **A**, kurš satur metālu **X**, mēdz tikt izmantots deoksigenēšanas reakcijās, kā arī dažkārt tiek lietots kā reducētājs. Par metālu **X** zināms tas, ka tas ir sudrabaini spīdīgs un ka to iegūst XCl₃ kausējuma elektrolīzē; **X** masas daļa savienojumā XCl₃ ir 58,48%. Reaģentu **A** var iegūt metāliska **X** reakcijā ar dijodmetānu, kurā veidojas zaļš savienojums **A** un gāzveida produkts **B** (gāzes **B** relatīvais blīvums pret dijodmetāna tvaikiem ir 0,1045). Šajā reakcijā reaģenti stājas vienādās daudzumattiecībās. Joda masas daļa savienojumā **A** ir 62,87%.

N.3.1. Atšifrējiet, kas ir vielas **A**, **B** un metāls **X**! (3 punkti)

N.3.2. Uzrakstiet XCl₃ kausējuma elektrolīzes vienādojumu! (1 punkts)

N.3.3. Uzrakstiet **A** iegūšanas reakcijas vienādojumu! (1 punkts)

N.3.4. Uzzīmējiet dijodmetāna struktūrformulu, pēc iespējas precīzāk attēlojot tā telpisko uzbūvi! (1 punkts)

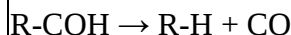


KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

2. kāрта

Lai arī bieži pietiek ar deoksigenēšanas un dekarboksilēšanas reakcijām, dažreiz ir nepieciešams izmantot arī dekarbonilēšanas reakcijas. Dekarbonilēšanas shēma dota zemāk.



Dekarbonilēšanas reakcijas shēma

Reaģents **C**, kurš satur metālu **Y**, ir viens no vispopulārāk izmantotajiem dekarbonilēšanas reaģentiem. Par metālu **Y** zināms, ka tam ir oksīds **D**, kurā skābekļa masas daļa ir 18,9%. Izšķīdinot **D** koncentrētā sālsskābē, iegūst savienojuma **E** dzeltenu šķīdumu. **E** ir komplekss, kura iekšējā sfēra sastāv no trim akva un trīs hlorīda ligandiem. **D** reakcijā ar HCl metāla **Y** oksidēšanās pakāpe nemainās. **E** šķīdumu ietvaicē līdz sausam, iegūstot dzeltenu kristālistisku vielu **E**. Karsējot virs 200 °C, tā zaudē akva ligandus un tiek iegūts tumši sarkans, ūdenī nešķīstošs sāls **F**, kurā **Y** masas daļa ir 49,16%.

Tālāk sintēzē tiek pagatavots savienojums **G** (molmasa 262 g/mol), kurš nesatur metālu atomus. Sākumā sarkano fosforu apstrādā ar hloru, iegūstot bezkrāsainu, caurspīdīgu šķīdumu **H**; tam ir trijstūra piramīdas telpiskā uzbūve. **H** pievienojot 6 ekvivalentus metāliska nātrija un 3 ekvivalentus aromātiska monohalogēnogļūdeņraža **I** ($w_{\text{C}} = 45,860\%$; $w_{\text{H}} = 3,185\%$), veidojas **G**.

Lai iegūtu reaģentu **C**, viela **E** tiek apstrādāta ar **G** etanola šķīdumā (šajā reakcijā metāls maina oksidēšanās pakāpi). **C** (molmasa 925 g/mol) ir planārs komplekss, kurā **Y** oksidēšanās pakāpe ir +1, tas satur trīs **G** ligandus un vienu hlorīda ligandu.

N.3.5. Lai apietu dekarbonilēšanas reakciju, bieži izmanto oksidēšanās–reducēšanās pārvērtības. Miniet vienu reģentu, ar kuru no aldehīda var iegūt karbonskābi, un vienu reaģentu, ar kuru no ketona var iegūt spirtu! (1 punkts)

N.3.6. Kas ir metāls **Y**? Uzrakstiet tā ķīmiskā elementa simbolu. (1,5 punkts)

N.3.7. Uzrakstiet **C** ķīmisko formulu (norādiet kompleksu). (1 punkts)

N.3.8. Atšifrējiet vielas **D** – **J**! (3 punkti)



Ķīmiku dārzs 2021

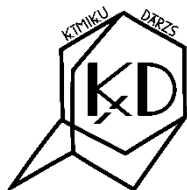
11.–12. klase

2. kāрта

N.3.9. Uzrakstiet sekojošu reakciju vienādojumus: (3 punkti)



N.3.10. Pēc dekarbonilēšanas reakcijas tiek iegūts iegūts cits planārs komplekss, kuram vienīgā atšķirība no **C** kompleksa ir tā, ka viens **G** ligands ir nomainīts pret CO ligandu. Šim kompleksam daudz stabilāks ir *trans* izomērs (**G** ligandi atrodas metālam pretējās pusēs) nekā *cis* (**G** ligandi atrodas abi vienā pusē metālam). Piedāvājiem izskaidrojumu, kāpēc viens kompleksa izomērs ir stabilāks par otru! (2 punkti)



Kīmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

2. kārtā

Organiskā ķīmija (25% no kopējiem punktiem)

O1. Ārkārtas sintēze (14 punkti)

Pēdējā laikā arvien aktuālāki kļūst tā sauktie nervu aģenti – ķīmiskie ieroči, kas iedarbojas uz nervu sistēmu, izraisot konvulsijas, traucējumus muskuļu darbībā un nāvi (jo traucēta elpošana un sirdsdarbība). Starp zināmākajiem nervu aģentiem ir tādas vielas kā zarīns, zomāns, “Novičok”, VX u.c. Gadījumā, ja notikusi saindēšanās ar nervu aģentiem, bieži pirmais palīdzības solis ir medikaments **Θ**. Tā molekulā ir sarežģīta slāpekli saturoša cikliska struktūra, bet šādu pašu struktūru satur arī dažas dabasvielas, piemēram, kokaīns.

Iedomāsimies, ka jūs atrodaties kādā iedomātā valstī, kurā valdība pret pazīstamiem disidentiem veic uzbrukumus ar nervu aģentiem. Nupat ir noticis viens šāds uzbrukums, un ārsti prasa jūsu palīdzību, jo vietējā slimnīcā nav **Θ**. Taču, par laimi, notikumi risinās industriālā pilsētā ar augstu noziedzības līmeni, tāpēc bez sevišķām grūtībām izdodas iegūt izejvielas – kokaīnu un akrilskābi. Laiks veikt ārkārtas sintēzi!

Kokaīns (tā struktūra dota zemāk shēmā) reaģē ar sārma ūdens šķīdumu, veidojot vielu **A** (papildus šajā reakcijā izdalās vēl divas vielas **X₁** un **X₂**, no kurām **X₁** ir nātrijs sāls). Tālāk vielu **A** karsē ar kristālisku nātrija hidroksīdu. Šajā procesā izdalās CO₂, veidojot nātrija karbonātu un sintēzes starpproduktu – **P**. Zināms, ka slāpekli saturošā cikliskā struktūra palika nemainīga.

Savukārt akrilskābe reaģē ar benzolu Luisa skābes katalizatora (piemēram, AlCl₃) klātienē, veidojot vielu **B**. Šajā reakcijā neveidojas citi produkti, izņemot vielu **B** un tās izomēru **B'**. Diemžēl izomērs **B'** veidojās vairāk nekā **B**, bet slimnīcā ir pieejamas iekārtas vielu maisījuma sadalīšanai, tāpēc no šī maisījuma var izdalīt un tālāk izmantot vielu **B**. To hlorējot gaismā (radikāļu reakcija), veidojas viela **C**. Vielu **C** var iegūt arī, 2-fenilakrilskābi apstrādājot ar hlorūdeņradi; šī reakcija noris pretēji Markovņikova likumībai. Tālāk, vielu **C** apstrādājot ar sārma ūdens šķīdumu un tad paskābinot, rodas skābe **Q**.

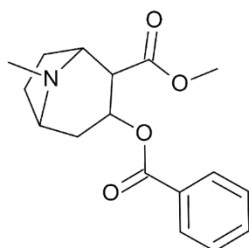
Visbeidzot **P** un **Q** reakcijā izšķēļas ūdens un veidojas meklētais produkts – **Θ**. Dota kopējā aprakstītās sintēzes shēma:



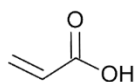
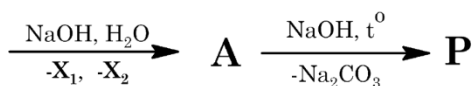
KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

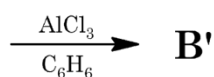
2. kārtā



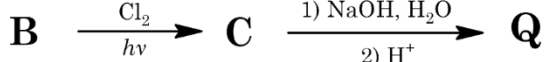
kokaīns



akrīliskābe

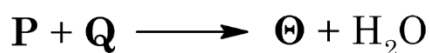


+



↑
HCl

2-fenilakrīliskābe



O.1.1. Uzzīmēt vielu **A**, **B**, **B'**, **C**, **X**₁, **X**₂, **2-fenilakrīliskābes**, **P**, **Q**, **Θ** struktūras (neņemot vērā stereoķīmiju). (10 punkti)

O.1.2. Ja katrs no soļiem dotajā sintēzes shēmā notiek ar 70% iznākumu no teorētiskā, ar kādu iznākumu no teorētiskā (rēķinot no kokaīna un akrīliskābes sākotnējā daudzuma) kopumā veidojas **Θ**? Pieņem, ka sākotnēji kokaīns un akrīliskābe tika ņemti vienādos daudzumos. % zīmi nerakstīt. (1 punkts)

O.1.3. Akrīliskābe bija viegli pieejama industriāli orientētā pilsētā, jo tā ir vērtīga izejviela ķīmiskajā rūpniecībā. Uzrakstīt reakcijas vienādojumu, kas parādītu rūpnieciski nozīmīga produkta veidošanos no akrīliskābes. (2 punkti)



Kīmiku dārzs 2021

11.–12. klase

2. kāрта

O.1.4. Kādai reakciju klasei pieder reakcija starp **P** un **Q**? Atzīmējiet vienu! (1 punkts)

- Eliminēšanas
- Reducēšanas
- Aizvietošanās
- Amidēšanas
- Oksidēšanas
- Hidrogenēšanas
- Pievienošanās
- Esterificēšanas



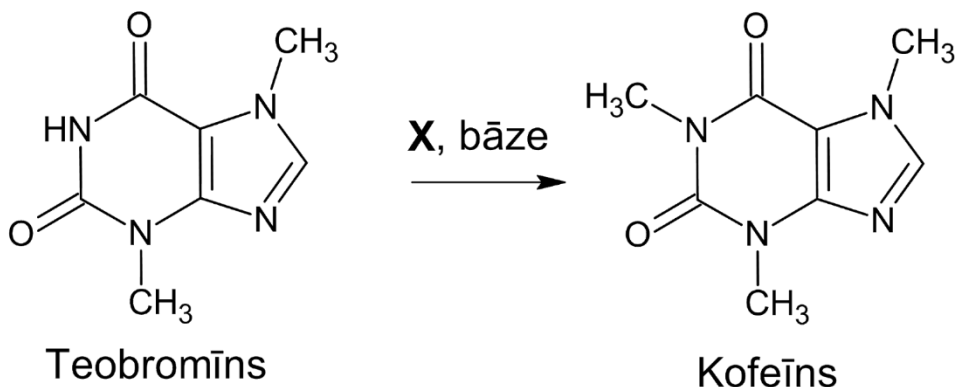
KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

2. kāрта

O2. Aktīvās pupas (15 punkti)

Miķelim ļoti patika kakao. Taču kakao pupām nepiemīta tādas uzmundrinošas īpašības kā kafijas pupiņām. Tādēļ viņš izdomāja no kakao pupām ekstrahēt tajās esošo teobromīnu, pārvērst to par kofeīnu un ielikt to atpakaļ kakao pulverī, piešķirot tam gribētās uzmundrinošās īpašības. Šo pārvērtību iespējams īstenot ar vielu **X**. Lai gan viela **X** ir ļoti toksiska, kancerogēna, korozīva un gaistoša, Miķelis tomēr uzsāka to sintezēt, lai iegūtu gribēto uzmundrinošo kakao pulveri.



Na_2SO_4 , reaģējot ar kādu stipru skābi **A**, veido tikai 1 savienojumu **B**. Karsējot savienojumu **B** 300°C , izdalās ūdens un veidojas savienojums **D**. Turpinot karsēšanu 500°C , savienojums **D** sadalās; rodas Na_2SO_4 un oksīds **F**. Oksīdam **F** normālos apstākļos ir balti adatveida kristāli, tas ir ļoti reaģētspējīgs skābais oksīds.

Cilvēka ķermenī plaši izplatītam elementam **G** nepilnīgi sadegot, rodas indīga gāze **H**. Viela **H** paaugstinātā temperatūrā un katalizatora klātienē reaģē ar vienkāršu vielu **I**, kura sastāv no visizplatītākā elementa visumā. **H** pievienojoties vienam ekvivalentam gāzes **I**, rodas viela **J**. Pievienojoties vēl 1 ekvivalentam **I**, rodas **K**, kas normālos apstākļos ir šķidrums.

K reaģējot ar **F**, rodas stipra skābe **L**, ko destilējot vakuumā pārtvaicējas viela **X**, bet kolbā, no kuras destilēja, palika iepriekšminētā skābe **A**.

Miķelis teobromīnu apstrādāja ar **X** un ieguva kofeīnu. Šī reakcija strādāja ļoti labi, tāpēc Miķelis ar vielu **X** izlēma veikt vēl dažas citas reakcijas.

Apstrādājot fenolu ar nātrija hidroksīdu, viņš ieguva vielu **Y**; to apstrādājot ar **X**, iegūst **Z**.

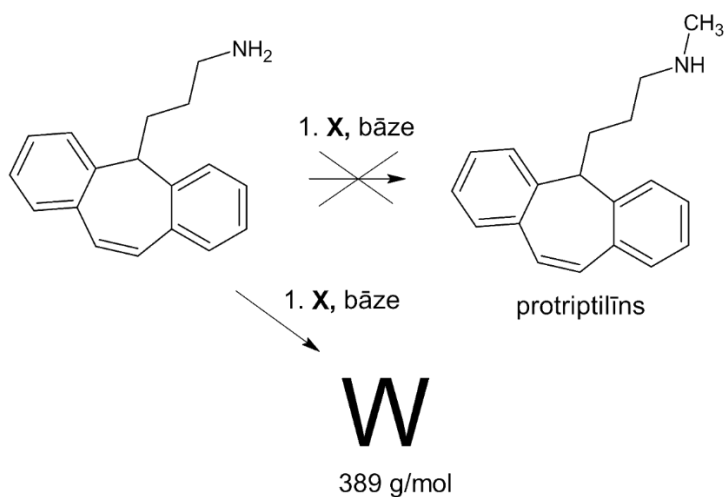
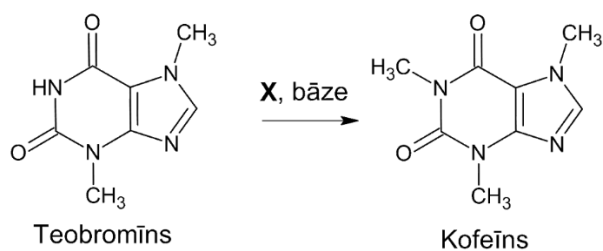


KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

2. kārtā

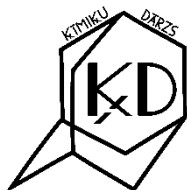
Tālāk Miķelis centās iegūt antidepresantu protriptilīnu, taču sintēzē protiptilīnu viņš neieguva, bet ieguva kādu organisku sāli **W** ar hidrogēnsulfāta anjonu, tā molmasa: 389 g/mol.



O.2.1. Uzrakstiet vielu **A**, **B**, **F**, **G**, **H**, **I** molekulformulas un uzzīmējiet vielu **D**, **F** un **J–W** struktūrformulas! (12 punkti)

O.2.2. Uzrakstīt vienādojumu reakcijai starp **X** un ūdeni! (1 punkts)

O.2.3. Kāpēc pēdējā reakcijā protriptilīna vietā iegūst **W**? (2 punkti)



KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

2. kārtā

Analītiskā ķīmija (10% no kopējiem punktiem)

A1. Netīrā jodometrija (12 punkti)

Lai noteiktu, cik daudz elementārā joda ir aptiekas joda šķīdumā, tika analizēts veca aptiekas joda šķīduma etanolā paraugs ar masu 20,000 g.

Analītiķe Marija zināja, ka laba un precīza metode joda noteikšanai ir titrēšana ar tiosulfātu, tāpēc paņēma kādu pastāvēju mērkolbu, kurā esošais šķīdums bija nedaudz saduļķojies, bet uz tās uzrakstīts “0,500M Na₂S₂O₃”. Titrējot aptiekas joda šķīduma paraugu ar mērkolbā esošo šķīdumu, Marija patērēja 25,329 mL titranta.

Saprazdama, ka iegūtais rezultāts varētu nebūt ticams, viņa izmantoto Na₂S₂O₃ šķīdumu notitrēja ar standartizētu joda šķīdumu spirtā, kura koncentrācija bija 0,100 M. Uz 10,000 mL Na₂S₂O₃ šķīduma tika patērēti 13,940 mL titranta.

A.1.1. Uzrakstiet vienādojumu reakcijai, kas noris starp nātrija tiosulfātu un jodu!
(1 punkts)

A.1.2. Kāda ir patiesā izmantotā Na₂S₂O₃ šķīduma koncentrācija? Atbildi norādīt ar četriem zīmīgajiem cipariem. Norādiet aprēķinu! (3 punkti)

A.1.3. Kāda ir joda masas daļa sākotnējā paraugā? Atbildi izteikt procentos. (3 punkti)

A.1.4. Aprēķiniet, kāds būtu sākotnējā joda šķīduma blīvums, ja tā molārā koncentrācija ir 0,207 mol/L! Atbildi norādiet g/mL. (3 punkti)

A.1.5. Kāpēc Na₂S₂O₃ šķīdums bija saduļķojies? Kādas vielas rašanās to izraisīja?
(2 punkti)



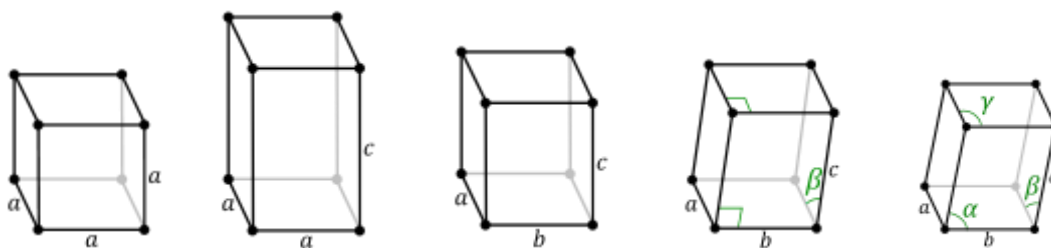
KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

2. kārtā

Fizikālā ķīmija (14% no kopējiem punktiem)

F1. Maģiskie kristāli un tikpat maģiskā termodinamika (16 punkti)



kubiskā

tetragonālā

ortorombiskā

monoklīnā

triklīnā

Biežāk sastopamās elementāršūnu singonijas.

Kristāls ir vielas telpisks izkārtojums, kurā noteikta struktūra atkārtojas telpā. Kristālu raksturo ģeometriskā struktūra – kristālrežģis, kura mezglu punktos atrodas vielas atomi, joni vai molekulas.

Elementāršūna ir mazākā telpiskā vienība, kas kristālā regulāri atkārtojas. Parasti elementāršūna ģeometriski ir četrstūra prizma. Elementāršūnas iedala pēc to formas jeb singonijas. Tāpat katra kristāla elementāršūnu raksturo tās parametri a , b , c (prizmas šķautņu garumi) un leņķi α , β , γ . Vienkāršākajā gadījumā – kubiskajā elementāršūnā: $a = b = c$ un $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

F.1.1. Uzrakstīt vispārīgu izteiksmi a) tetragonālās, b) monoklīnās elementāršūnas tilpumam, izmantojot šos apzīmējumus (sk. attēlu uzdevuma sākumā). (1 punkts)

Viena viela var pastāvēt vairākās t.s. polimorfajās formās, kuras atšķiras ar kristālrežģa uzbūvi. Vienas vielas polimorfajām formām atšķiras fizikālās, tostarp termodinamiskās, īpašības. No vielas termodinamiskajām īpašībām ir atkarīga kristāla potenciālā enerģija.

Bezūdens kalcijs karbonāts dabā galvenokārt ir atrodams divu minerālu veidā – kalcīta un aragonīta. Kalcītam piemīt heksagonālā režģa struktūra, kamēr aragonītam – ortorombiskā. Doti kalcīta un aragonīta termodinamiskie parametri (rašanās standartentalpija un standartentropija).

$$\Delta H_f^\circ \text{ kalcīts} = -1206,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S^\circ \text{ kalcīts} = 92,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ aragonīts} = -1207,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S^\circ \text{ aragonīts} = 88,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



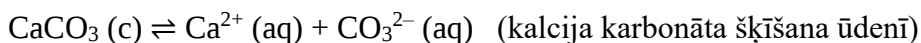
KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

2. kāрта

F.1.2. Kurš no kalcija karbonāta minerāliem standartapstākļos (1 bar, 298 K) ir termodinamiski stabilāks? Atbilde pamatot ar aprēķiniem. Uzrakstīt termoķīmisko reakcijas vienādojumu procesam, kurā mazāk stabilā CaCO_3 forma pārvēršas stabilākajā. (2 punkti)

Ar abām kalcija karbonāta polimorfajām formām var notikt līdzsvara reakcija:



F.1.3. Kā atšķiras kalcīta un aragonīta šķīdība ūdenī (kura ir lielāka)? Atbilde pamatot.

Padoms: padomājiet par augstāk minētās reakcijas termodinamiskajiem parametriem. Kas mainās? Kas nemainās? (3 punkti)

F.1.4. Zināms, ka mazāk stabilā CaCO_3 forma ar laiku pārvēršas stabilākajā. Šo pārēju ietekmē vairāki faktori – temperatūra, spiediens, ķīmiskā vide utt.

Kādā temperatūrā kalcīts un aragonīts ir vienādi termodinamiski stabili? Atbilde pamatot ar aprēķiniem. Pieņem, ka reakcijas entalpijas un entropijas izmaiņa nav atkarīga no temperatūras. (3 punkti)

F.1.5. Parasti ārējā spiediena ietekmi uz cietām vielām neņem vērā, taču pārējā starp polimorfajām formām tam var būt nozīme. Piemēram, grafīts paaugstinātā spiedienā pārvēršas par dimantu. Zināms, ka kalcīta blīvums ir $2,71 \text{ g/cm}^3$, bet aragonīta – $2,91 \text{ g/cm}^3$.

Kura kalcija karbonāta polimorfā forma ir stabilāka paaugstinātā spiediena apstākļos?

(1 punkts)

- Aragonīts
- Kalcīts



KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

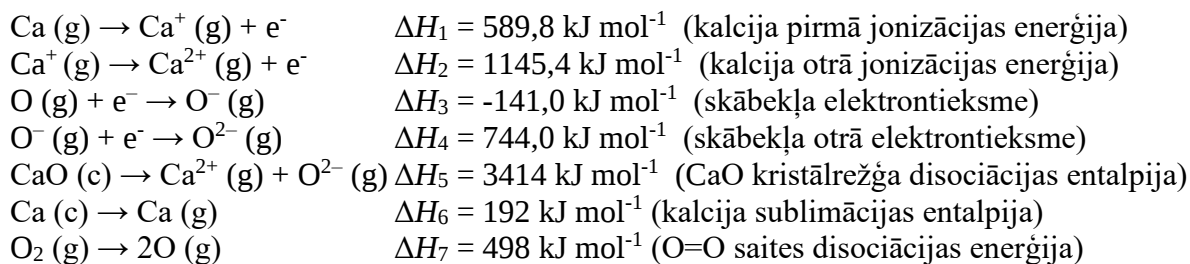
2. kārtā

F.1.6. Interesanti arī, ka ūdens klātienē pārvēršanās no mazāk stabilās CaCO_3 formas par stabilāko noris ātrāk nekā sausos apstākļos. Paskaidrot šo novērojumu! (3 punkti)

Padoms: apskatiet notiekošos procesus no ķīmisko līdzsvaru teorijas viedokļa.

Visbeidzot aprēķināsim, cik ļoti atšķiras kalcīta un aragonīta termiskās sadalīšanās reakcijas.

Dotas entalpijas izmaiņas šādām reakcijām:



Tāpat zināms, ka, pilnīgi sadedzinot 1 kg oglekļa (standartstāvoklī – grafīta), izdalās 32,792 MJ siltuma.

F.1.7. Izmantojot šos un iepriekš uzdevumā dotos datus, aprēķināt a) kalcīta un b) aragonīta termiskās sadalīšanas reakcijas $\Delta_r H$. Norādīt aprēķinu! (3 punkti)



Ķīmiku dārzs 2021

11.–12. klase

2. kāрта

Eksperimentālais uzdevums (15% no kopējiem punktiem)

E1. Ekskursija pa kobaltu (17 punkti)

Noskatieties video, kurā tiek iegūti kobalta kompleksie savienojumi!

Saite uz video: <https://www.youtube.com/watch?v=JhpdN0sDCZY>

E.1.1. Uzrakstiet savienojumu A un X ķīmiskās formulas. Uzrakstiet visu novēroto ķīmisko reakciju vienādojumus (kopā 4: 3 A sintēzē un 1 X sintēzē; glicīna iegūšanā no tabletēm nenorisinājās ķīmiskas reakcijas). Padoms: pēc NH_4Cl pievienošanas sākumā veidojās komplekss anjons ar koordinācijas skaitli 4, tālākiem kompleksiem koordinācijas skaitlis ir 6. (6 punkti)

E.1.2. Kāda loma savienojuma A sintēzē bija H_2O_2 ? (1 punkts)

- Oksidētājs
- Reducētājs
- Katalizators
- Nukleofīls

E.1.3. Uzzīmējiet kompleksā savienojuma A struktūru, pēc iespējas uzskatāmāk attēlojot ligandu telpisko izkārtojumu. Nosauciet savienojumu A pēc IUPAC. (1,5 punkti)

E.1.4. Ja nepievienotu H_2O_2 , tad joprojām varētu iegūt savienojumu A, taču, lai to panāktu, reakcijas maisījums būtu intensīvi jāmaisā vai jākrata vairāk nekā 2 stundas. Kā to izskaidrot? Uzrakstiet vienādojumu reakcijai, kas norisinātos tādā gadījumā. (1,5 punkti)



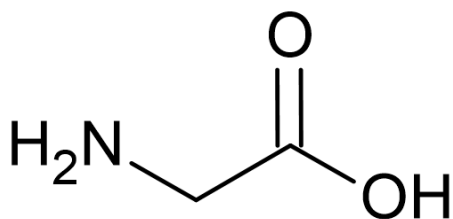
Kīmiku dārzs 2021

11.–12. klase

2. kārtā

E.1.5. Kā sauc iekārtu, ko pēdējā sintēzē pievienoja kolbas augšai vārot (pēc glicīna un KOH pievienošanas)? Kāds ir tās mērķis? (1 punkts)

E.1.6. Glicīna struktūrā (sk. attēlu) atzīmējiet tos atomus, kas kompleksajā savienojumā X veido saites ar kobalta atomu. Kāpēc jāpievieno KOH, lai veidotos komplekss? (2 punkti)



E.1.7. Uzzīmējiet kompleksā savienojuma X struktūru, pēc iespējas uzskatāmāk attēlojot ligandu telpisko izkārtojumu. Ja šim kompleksam iespējami vairāki izomēri, uzzīmējiet visus (optiskos izomērus neņem vērā). (4 punkti)



KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

2. kārtā

N1. Kvēlspuldzīšu spīdzināšana

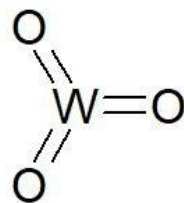
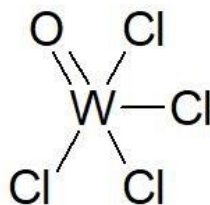
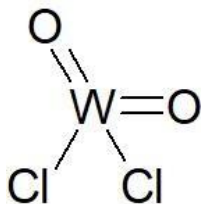
N1.1. $\text{Ta} \rightarrow \text{TaCl}_5 \rightarrow \text{TaF}_5$

$\text{Os} \rightarrow \text{OsCl}_4 \rightarrow \text{K}_2[\text{OsCl}_6] \rightarrow \text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_6]$

$\text{W} \rightarrow \text{WCl}_6 \rightarrow \text{WOCl}_4 \rightarrow \text{WO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{WO}_3$

N1.2. Oktaedrs

N1.3.





KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

2. kārtā

N2. Nerātnais metāls

N2.1. **X** – Po
A – Pb
B – He

N2.2. (1) $^{210}\text{Po}^{2+} \rightarrow ^{206}\text{Pb} + ^4\text{He}^{2+}$
(2) $\text{He}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + \text{He}$
(3) $\text{Po}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Po}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$

N2.3. α daļiņa

N2.4.

$$\Delta T_{\text{vid}} = 2,93 \text{ K}$$

$$Q_{\text{vid}} = cm\Delta T_{\text{vid}} = 4200 \cdot 0,02 \cdot 2,93 = 246 \text{ J}$$

$$P_{\text{vid}} = Q\Delta t = 2465 \cdot 60 = 0,82 \text{ W}$$

$$m_X = 0,82140 = 5,86 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$w_X = 5,86 \cdot 10^{-3} / 2 = 2,9 \cdot 10^{-3} = 0,29\%$$



KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

2. kārtā

N3. Nē, O, CO un CO₂ mums nevajag!

N3.1. **X...** Sm (samārijs)

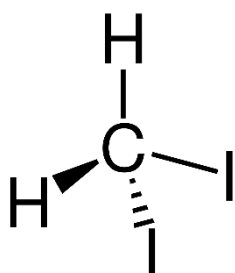
A... SmI₂

B... C₂H₄

N3.2. $2\text{SmCl}_3 \rightarrow 2\text{Sm} + 3\text{Cl}_2$

N3.3. $2\text{Sm} + 2\text{CH}_2\text{I}_2 \rightarrow 2\text{SmI}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$

N3.4.



N3.5. 1. K₂Cr₂O₇, CrO₃, KMnO₄ vai kāds cits spēcīgs oksidētājs
2. NaBH₄, LiAlH₄

N3.6. Rh (rodijs)

N3.7. [Rh(P(C₆H₅)₃)₃Cl] *Vilkinsona katalizators*

N3.8. **D...** Rh₂O₃

E... [Rh(H₂O)₃Cl₃]

F... RhCl₃

G... P(C₆H₅)₃

H... PCl₃

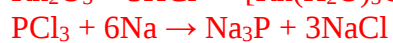
I... C₆H₅Br



Kīmiku dārzs 2021

11.–12. klase

2. kārtā



N3.10. Jo PPh_3 ligandi ir stēriski lieli, līdz ar to ievērojami stabilāka struktūra būs tāda, kur tie atradīsies centrālajam atomam (rodijam) pretējās pusēs jeb *trans*.



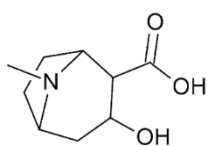
KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

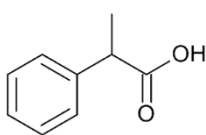
2. kārtā

O1. Ārkārtas sintēze

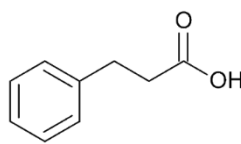
O1.1.



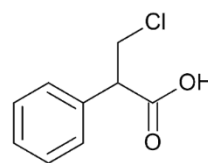
A



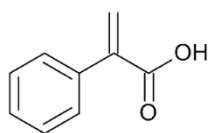
B



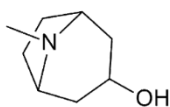
B'



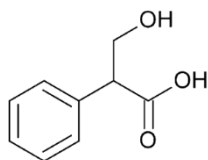
C



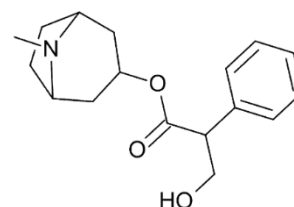
2-fenilakrilskābe



tropīns



tropīnskābe



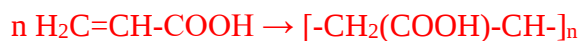
atropīns

O1.2.

Garākā ķēde sintēzes shēmā ir 4 soļus gara: akrilskābe $\rightarrow$ **B** $\rightarrow$ **C** $\rightarrow$ **Q** $\rightarrow$ **Θ**.

Tātad kopējais iznākums būs vienāds ar $0,7^4 = 0,24$ (24%). Kā redzams, vairāksolū sintēzēs kopējais iznākums ļoti strauji samazinās arī tad, ja katrā no atsevišķajiem soļiem iznākums ir salīdzinoši labs.

O1.3. No tās pagatavo poliakrilskābi un tās esterus



O1.4. Esterificēšanas



KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

2. kāрта

O2. Aktīvās pupas

O2.1. **A** - H_2SO_4

B - NaHSO_4

D - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$

F - SO_3

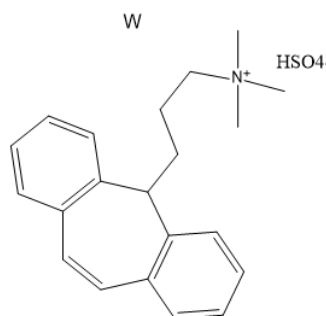
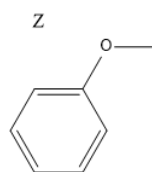
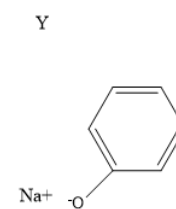
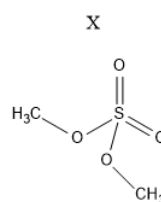
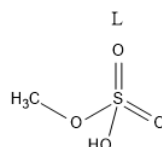
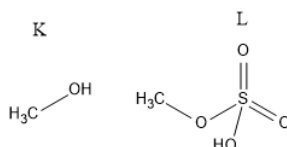
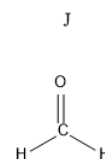
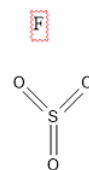
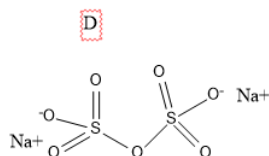
G - C

H - CO

I - H_2

J - HCHO (formaldehīds)

K - CH_3OH



O2.2. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{CH}_3\text{OH}$

O2.3.

Jo pēc pirmās metilēšanas iegūtais produkts metilējas labāk nekā sākotnējā viela. Līdzīgi otrās metilēšanas produkts metilējas vēl labāk nekā pirmās metilēšanas produkts. Tāpēc uzreiz piesaistās 3 metilgrupas.



KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

2. kārtā

A1. Netīrā jodometrija



A1.2.

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2n(\text{I}_2) = 2c(\text{I}_2)V(\text{I}_2)$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{2c(\text{I}_2)V(\text{I}_2)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 0,1 \cdot 13,94}{10} = 0,2788 \text{ mol/L}$$

A1.3.

$$n(\text{I}_2) = \frac{n\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{2} = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2} = \frac{0,2788 \cdot 0,025392}{2} = 3,5396 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{I}_2) = n(\text{I}_2) \cdot M(\text{I}_2) = 3,5396 \cdot 10^{-3} \cdot 127 \cdot 2 = 0,899 \text{ g}$$

$$w(\text{I}_2) = \frac{0,899}{20} = 0,045 = 4,5\%$$

A1.4.

No iepriekšējā punkta zinām joda daudzumu.

$$V = \frac{n(\text{I}_2)}{c(\text{I}_2)} = \frac{3,5396 \cdot 10^{-3}}{0,207} = 0,0171 \text{ L} = 17,1 \text{ mL}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{20}{17,1} = 1,17 \text{ g/mL}$$

A1.5. Jo tiosulfāta šķīdumi ilgstoši stāvēt sadalās par sulfītu un sēru; sērs.



KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

2. kārtā

F1. Maģiskie kristāli un tikpat maģiskā termodinamika

F1.1. a) $V_{\text{tetr}} = a^2 \cdot c$ b) $V_{\text{mono}} = abc \cdot \sin \beta$

F1.2. $\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - TS^\circ = -1234,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - TS^\circ = -1233,5 \text{ kJ mol}^{-1}$

Ja apskatām reakciju, kur aragonīts pārvēršas par kalcītu, tad $\Delta_r G^\circ = \Delta G_f^\circ - \Delta G_f^\circ$. Tā kā ΔG_f° ir negatīvāks, tad $\Delta_r G^\circ < 0$ (reakcija notiek spontāni), bet pretreakcijai $\Delta_r G^\circ > 0$ (reakcija nenotiek spontāni). Tātad kalcīts ir stabilāks.



F1.3. $\Delta_r G^\circ = \Delta G_f^\circ \text{Ca}^{2+} + \Delta G_f^\circ \text{CO}_3^{2-} - \Delta G_f^\circ \text{CaCO}_3$

Ca^{2+} un CO_3^{2-} termodinamiskie parametri nemainās (var teikt: jonam vienalga, no kāda kristāla tas nācis). Tā kā $\Delta G_f^\circ > \Delta G_f^\circ$, tad $\Delta_r G^\circ < \Delta_r G^\circ$. Reakcijas līdzvara konstante $K = e^{-(\Delta_r G^\circ / RT)}$, tāpēc $K_a > K_k$. Aragonīta šķīdība ir lielāka.

F1.4. Nosacījums: ΔG_f ir vienādi.

$\Delta H_f^\circ - TS_k^\circ = \Delta H_f^\circ - TS_a^\circ$

$\Delta H_f^\circ - \Delta H_f^\circ = T(S_k^\circ - S_a^\circ)$

$T = (\Delta H_f^\circ - \Delta H_f^\circ) / (S_k^\circ - S_a^\circ)$

$T = 47,6 \text{ K}$

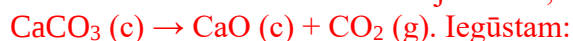
F1.5. Aragonīts. Vispārīgi no vairākām polimorfajām / alomorfajām formām stabilāka paaugstinātā spiedienā parasti ir forma ar augstāku blīvumu, piemēram, dimants grafīta vietā.

F1.6. Notiek sekojoši procesi:



Tā kā kalcīta šķīdība ir zemāka, tad, tikko kā ir izšķīdis pietiekams daudzums aragonīta un Ca^{2+} , CO_3^{2-} jonu koncentrācija palielinājusies virs kalcīta šķīdības, izgulsnējas kalcīts. Jonu koncentrācija samazinās, un atkal var izšķīst noteikts daudzums aragonīta. Šis process turpinās, līdz gandrīz viss aragonīts ir pārvērties par kalcītu.

F1.7. Pēc Hesa likuma sastādām reakciju virkni, kas summējas uz meklējamo reakciju



$\Delta_r H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_6 + \frac{1}{2}\Delta H_7 + \Delta H_{\text{degš}} - \Delta H_5 - \Delta H_f$

Kalcītam $\Delta_r H = 965,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

Aragonītam $\Delta_r H = 965,8 \text{ kJ mol}^{-1}$



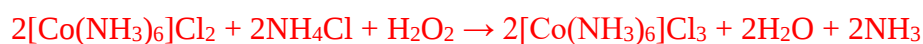
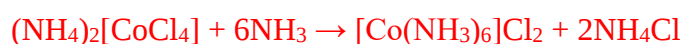
KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

2. kāрта

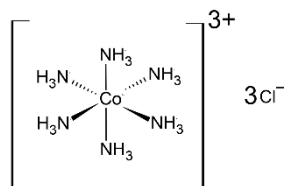
E1. Ekskursija pa kobaltu

E1.1.



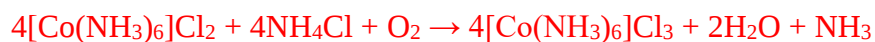
E1.2. Oksidētājs

E1.3.



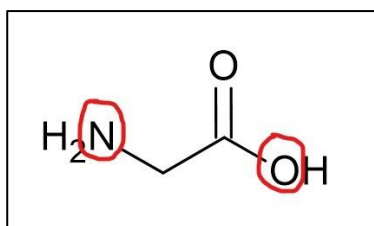
heksaamīnkobalta(III) hlorīds

E1.4. Kobalta oksidēšanos var izraisīt arī gaisa skābeklis.



E1.5. Atteces dzesinātājs; tajā kondensējas ūdens tvaiks un nokļūst atpakaļ kolbā, lai vārot šķīduma tilpums saglabātos nemainīgs.

E1.6.



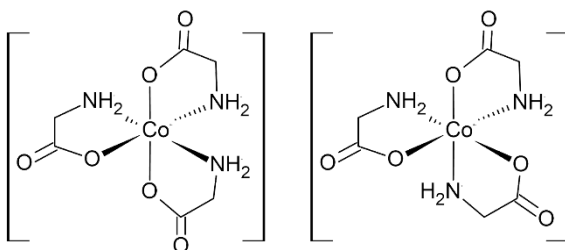
KOH jāpievieno, lai veidotos glicīna anjons, uz O atoma būtu negatīvs lādiņš un tas varētu labāk veidot donora-akceptora saiti ar Co atomu. (Korektāk gan būtu runāt par slāpekļa atomu, kas tiek deprotonēts, bet, tā kā par aminoskābju joniskajām formām šķīdumā parasti skolā tiek runāts tikai 12. klases beigās, tad šoreiz pieņemams arī šāds skaidrojums.)



KĶmiķu dārzs 2021

11.–12. klase

2. kāрта



E1.7.

Piezīme. Šādus izomērus apzīmē kā, respektīvi, *mer* un *fac*. Katram uzzīmētajam pastāv arī divi optiskie izomēri (spoguļattēli), kas šajā uzdevumā netiek apskatīti; kompleksiem savienojumiem ar bidentātiem ligandiem (metālam pievienojas ar 2 atomiem, piemēram, glicināts) tos apzīmē ar Λ un Δ . Tātad kopā šajā reakcijā potenciāli var veidoties 4 dažādi izomēri, to savstarpējās attiecības atkarīgas no apstākļiem. Literatūrā minēts, ka ar šajā video parādīto sintēzes metodi galvenokārt veidojas *fac* izomērs.

Vairāk par komplekso savienojumu izomēriem:

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Inorganic_Chemistry_\(Landskron\)/05%3A_Coordination_Chemistry_I_-_Structures_and_Isomers/5.04%3A_Isomerism](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Inorganic_Chemistry_(Landskron)/05%3A_Coordination_Chemistry_I_-_Structures_and_Isomers/5.04%3A_Isomerism)