

Atlases kontroldarbs uz Baltijas valstu olimpiādi, kas notiks 16.04.-18.04.2010. Igaunijā Tartu

Atlases kontroldarba norises laiks un vieta: **27. martā plkst. 10:00**, LU Ķīmijas fakultātē
Kr.Valdemāra ielā 48 (pulcēšanās 1. stāva vestibilā).

Uz atlases kontroldarbu uzaicināto skolēnu saraksts:

- | | |
|-------------------------|-----------|
| 1. Jānis Briška | 10. klase |
| 2. Dmitrijs Jevdokomovs | 11. klase |
| 3. Rihards Klūga | 11. klase |
| 4. Sergejs Seredenko | 11. klase |
| 5. Rihards Aleksis | 11. klase |
| 6. Armands Rudušs | 11. klase |
| 7. Valdis Ģībietis | 11. klase |
| 8. Kārlis Seņko | 11. klase |
| 9. Vladislavs Antoņuks | 11. klase |
| 10. Roberts Bluķis | 12. klase |
| 11. Viktors Pozņaks | 12. klase |
| 12. Artūrs Znotiņš | 12. klase |
| 13. Ingus Pērkons | 12. klase |
| 14. Laura Avena | 12. klase |
| 15. Linda Vīksne | 12. klase |

Uz Baltijas valstu olimpiādi kvalificējas 6 skolēni.

Atlases kontroldarbs uz Baltijas valstu ķīmijas olimpiādi 2010

27.03.2010.

1. uzdevums (K1; 10 punkti)

Izmantojot molekulāro orbitāļu metodi, izskaidrot, kāpēc slāpekļa un skābekļa atomu pirmais jonizācijas potenciāls (enerģijas daudzums, kas nepieciešams, lai no atoma atrautu vienu elektronu) ir augstāks nekā NO molekulai, turpretī oglekļa un skābekļa atomu pirmais jonizācijas potenciāls ir zemāks nekā CO molekulai, skat. tabulu.

Objekts	Jon.potenciāls	Objekts	Jon.potenciāls
N atoms	14,53 eV	C atoms	11,26 eV
O atoms	13,61 eV	O atoms	13,61 eV
NO molekula	9,47 eV	CO molekula	14,05 eV

1eV = 96,5 kJ/mol

2. uzdevums (Z1; 5 punkti)

Kompleksais jons $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ absorbē gaismu pie 437 nm. Attēlojiet ligandu lauka sadalījumu, aprēķiniet kāda ir ligandu lauka sadalījuma konstante Δ_o , zinot ka planka konstante ir $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, bet gaismas ātrums $c = 3.00 \cdot 10^8 \text{ m/s}$?

3. uzdevums (Z2; 10 punkti)

Dots ir diamagnētisks savienojums $[\text{M}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_2$, kur M ir kāds 3d grupas metāls.

1. Kas ir metāls M, nosakiet tā oksidēšanās pakāpi.
2. Cik elektronu ir metāla d orbitālē.
3. Vai savienojumam paredzamas spēcīgas oksidējošas īpašības.
4. Attēlojiet visus savienojuma iespējamus stereoizomērus.

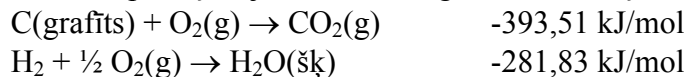
4. uzdevums (Z3; 10 punkti)

Doti divi kompleksie savienojumi A un B. Viens no tiem ir $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ un $\text{Pd}(\text{OH}_2)_2\text{Br}_2$. A ir paramagnētisks, bet B ir diamagnētisks.

1. Kāda ir metālu oksidēšanās pakāpe savienojumos, nosauciet tos.
2. Cik d elektronu ir savienojumos kompleksveidotājam?
3. Kāda ir komplekso savienojumu ģeometrija, atbildi pamatot, balstoties uz ligandu lauku teoriju?
4. Kurš kompleksais savienojums ir kurš, atbildi pamatot.
5. Vai šiem savienojumiem varētu pastāvēt izomēri?

5. uzdevums (K2; 5 punkti)

Dietilētera ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$) sadegšanas reakcijas entalpijas izmaiņa standartapstākļos ir -2727 kJ uz vienu molu dietilētera. Aprēķināt entalpijas izmaiņas dietilētera veidošanās reakcijai no vienkāršām vielām standartapstākļos, ja zināms, ka grafitā un ūdeņraža sadegšanas entalpiju izmaiņas attiecīgi ir:

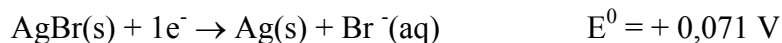


6.uzdevums (Z4; 5 punkti)

Kāds ir 0,01 M benzoskābes pH, ja tās K_a vērtība ir $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.

7.uzdevums (K3,Z5; 15 punkti)

Rokasgrāmatā doti šādi reducēšanās standartpotenciāli:



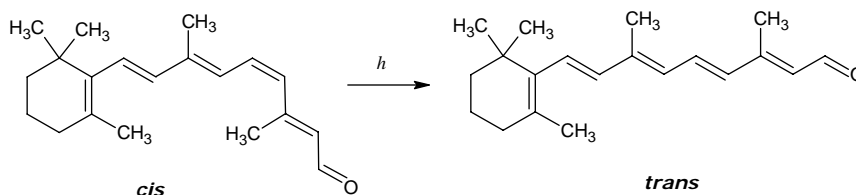
Aprēķināt sudraba(I) bromīda šķīdības konstanti K_s (šķīdības reizinājumu)!

Izmantojot aprēķināto šķīdības konstanti, aprēķināt sudraba bromīda šķīdību 0,1 M amonjakā, ja zināms, bet $\beta_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = 1,7 \cdot 10^7$. Ja nav izdevies aprēķināt šķīdības konstanti izmantot šādu K_s vērtību: $K_s = 5,3 \cdot 10^{-13} \text{ M}^2$.

Sudraba(I) bromīds (minerāls bromargīts) kristalizējas kubisku NaCl tipa kristālu veidā ar elementāršūnas šķautnes garumu 5,7745 Å. Uzzīmēt sudraba bromīda elementāršūnu un noteikt vai tā ir (viena pareiza atbilde): a) monoklīna; b) primitīvā; c) tilpumcentrējuma; d) bāzes centrējuma; e) skaldņcentrējuma; f) triklīnā. Aprēķināt sudraba (I) bromīda blīvumu!

8.uzdevums (M1; 10 punkti)

Pirmais solis ļoti sarežģītajā redzes mehānismā ir fotoinducēta retināla cis→trans izomerizācija. Redzamās gaismas absorbcija ar cis-retinālu izsauc vienas dubultsaites konfigurācijas izmaiņu:



1. Norādiet dubultsaiti kura piedalās izomerizācijā. Kādu lielumu būtu ērti izmantot ka reakcijas koordinātu?
2. Reaģenta un produkta enerģiju atkarību no reakcijas koordinātas x var aprakstīt ar šādiem vienādojumiem:

$$E_{\text{cis}}(x) = 1.79 \cdot (1 - \cos(x))$$

$$E_{\text{trans}}(x) = 1.94 + 0.54 \cdot \cos(x)$$

Enerģijas ir dotas eV ($1 \text{ eV} = 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 96500 \text{ J/mol}$), $x = 0$ atbilst reaģentam, bet $x = \pi$ produktam. Uzzīmējiet reakcijas enerģijas diagrammu. Nosakiet reakcijas enerģijas izmaiņu un aktivācijas enerģiju. Izsakiet abas enerģijas kJ/mol. (Reakcijas pārejas stavoklis atbilst reaģenta un produkta līkmju krustpunktam).

3. Kāds ir īsākais viļņa garums kuru var absorbēt retinals?

Lai vienkārši aprakstītu elektronu enerģijas retināla π -sistēmā var izmantot „daļiņa kastē” modeli. Enerģijas līmeņi viendimensinālajā kastē ar garumu l ir doti ar šādu vienādojumu:

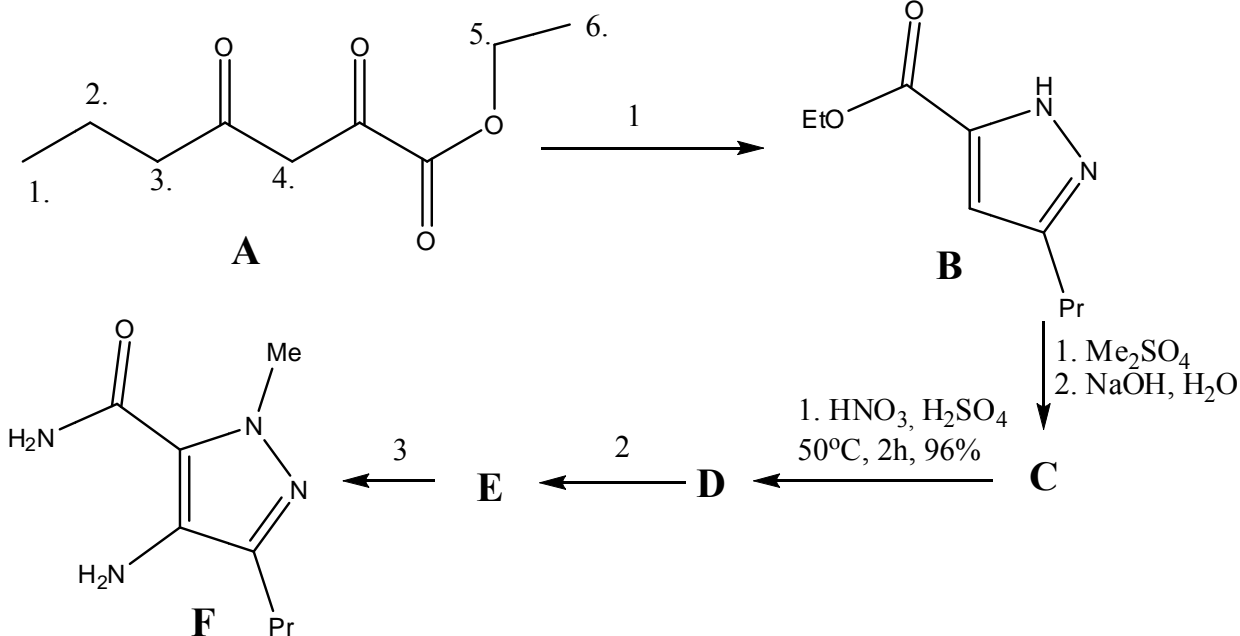
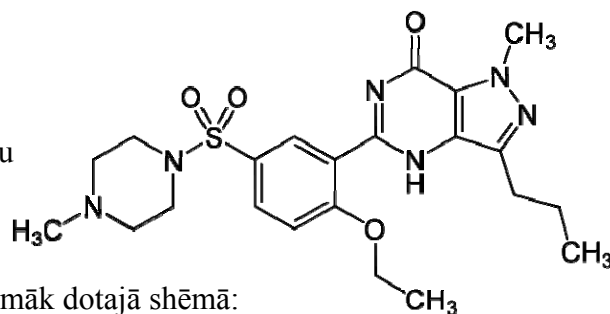
$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8ml^2} \quad n=1, 2, 3, \dots$$

4. Kāds ir π -elektronu skaits retināla molekulā?

Balstoties uz jūsu atbildēm uz jautājumiem 3-4 izrēķiniet kastes garumu l . Vai iegūtais lielums sakrīt ar retināla struktūru?

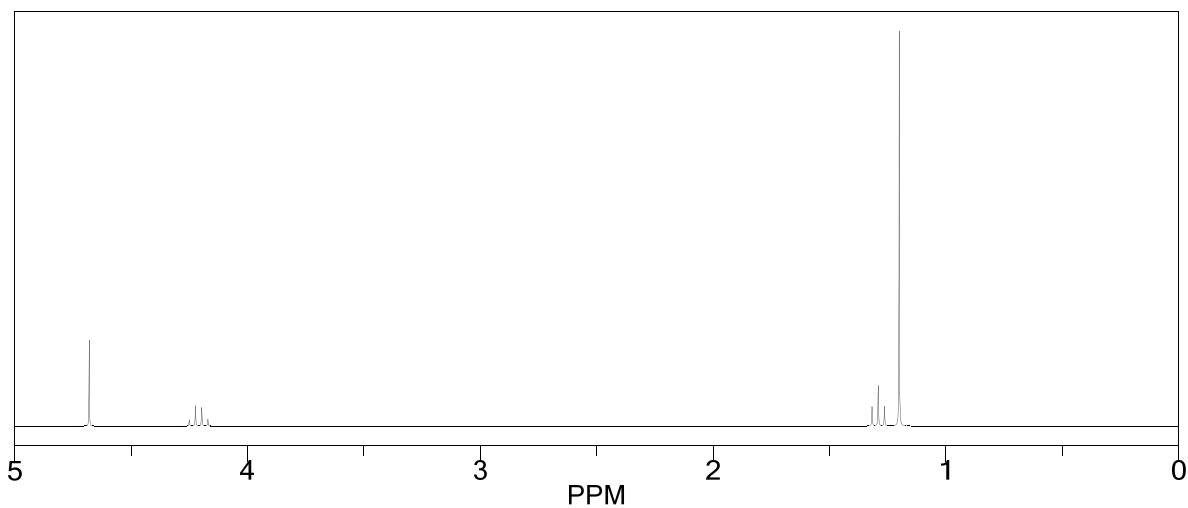
9.uzdevums (A1; 15 punkti)

Medikamenta Sildenafilā, kas plašāk zināms ar nosaukumu *Viagra*TM, skat. struktūrformulu, sintēze sastāv no daudz stadijām, iegūstot vairākus starpproduktus. Kā viens no starpproduktiem ir shēmā dotais savienojums **F**, ko iegūst no etil-2,4-dioksoheptanoāta (**A**), kā tas redzams zemāk dotajā shēmā:

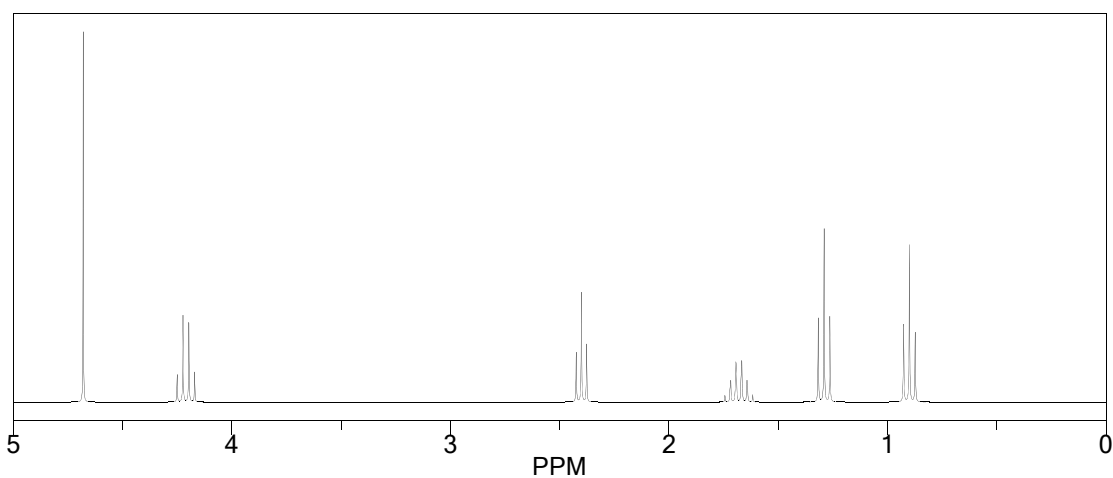


1. Uzzīmēt savienojumu C, D un E struktūrformulas! Zināms, ka savienojuma D molekulformula ir: $C_8H_{11}N_3O_4$.
2. Nosaukt reaģentus un apstākļus reakciju 1, 2 un 3 veikšanai!
3. Kurš no šiem $^1\text{H-KMR}$ (PMR) spektriem atbilst savienojumam **A**? Pamatojiet, norādot katra signāla piederību protoniem savienojumā **A**!

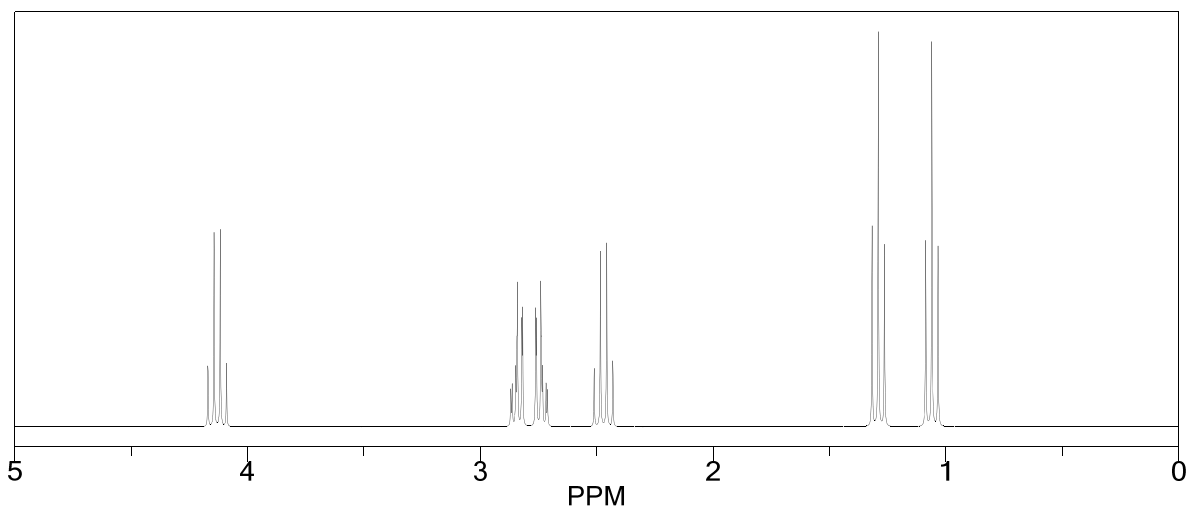
a)



b)



c)



4. Cik dažādus signālus novēros savienojuma A ^{13}C -KMR spektrā? Pamatot!
5. Savienojuma A ^{13}C -KMR spektrā virs 150 ppm (m.d.) novērojami trīs signāli! Kuri atomi dod šos signālus?

- Kas dos raksturīgākās joslas un kāda būs to aptuvenā pozīcija savienojuma **A** IS (IR) spektrā? Dodiet šo pašu informāciju par savienojumu **E**!
- Attēlojiet reakcijas $A \rightarrow B$ starpproduktu! Kādai savienojumu klasei tas pieder?
- Dodiet Me_2SO_4 stuktūrformulu! Kur to parasti izmanto?
- Attēlot reakcijas $B \rightarrow C$ mehānismu gan pirmajai, gan otrajai stadijai!

10. uzdevums (F1; 15 punkti)

Allegra ir prehistamīna medicīniskais preparāts kas mazina alerģiju simptomus. Aktīvās molekulas struktūra, kā arī tās iegūšanas shēma ir attēlota zemāk.

- Uzrakstiet struktūras savienojumiem A-E.
- Vai Allegra ir hirālā molekula? Atzīmējiet ar (*) visus hirālus centrus ja tādi ir. Vai šīs sintēzes gaitā iegūtais produkts būs optiski aktīvs?

