

Aizpildīt tabulu. Rakstīt salasāmi!

Vārds	Uzvārds	Klase	Skola	Telefona nr.	E-pasta adrese

Atlases kontroldarbs uz Baltijas valstu olimpiādi

1. daļa – Vispārīgā ķīmija

Rīga, 2014. gada 05. aprīlis, 10:00 – 11:00

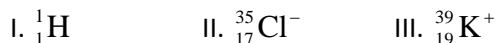
Periodiskā tabula ir lapas otrā pusē, atļauts lietot kalkulatoru un zilu vai melnu pildspalvu. Sarunāties un lietot citas ierīces ir aizliegts!

Atrisināt testa jautājumus, katram jautājumam izvēlēties vienu pareizo (pareizāko) atbildi un to atzīmēt. Katra pareiza atbilde dod +1 punktu, katra nepareiza atbilde -0,25 punktus. Maksimālais punktu skaits ir 40 punkti.

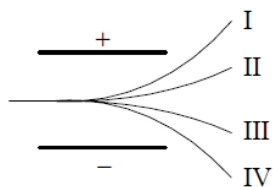
- Saskaņā ar reakcijas vienādojumu (koeficienti nav izlikti) $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g})$, kāds gaisa tilpums (satur 20% skābekļa) ir nepieciešams, lai izreaģētu ar 10 dm^3 sēra(IV) oksīda?
 - 2 L
 - 5 L
 - 10 L
 - 25 L
 - Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza
- Kuram no dotajiem savienojumiem ir lielākā empīriskās formulas masa?
 - C_6H_6
 - C_4H_{10}
 - C_3H_6
 - C_2H_6
 - C_2H_2
- Dots reakcijas vienādojums: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. Karsējot 20 gramus kalcija karbonāta parauga, kas satur termiski izturīgus piemaisījumus, veidojās 0,15 mol ogļskābās gāzes. Kāds ir kalcija karbonāta saturs paraugā masas procentos?
 - 15%
 - 25%
 - 55%
 - 75%
 - Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza
- Hloretēna degšanu skābeklī parāda šāds ķīmiskās reakcijas vienādojums: $v\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}(\text{g}) + w\text{O}_2 \rightarrow x\text{CO}_2 + y\text{H}_2\text{O} + z\text{HCl}(\text{g})$. Kāda ir koeficienta w vērtība gadījumā, ja $v = 2$?
 - 2
 - 3
 - 4
 - 5
 - Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

Vārds	Uzvārds

5. Kurā no dotajām daļiņām elektronu skaits ir lielāks par neitronu skaitu?



- tikai I
 - tikai II
 - I un II
 - II un III
 - Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza
6. Kāda ķīmiskā elementa pirmās četras jonizācijas enerģijas (kJ/mol) ir 550; 1064; 4210 un 5500 attiecīgi. Šis elements atrodas tajā pašā grupā, kur:
- Li
 - Be
 - B
 - C
 - Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza
7. Kāds ķīmiskais elements, kura izotopiem masas ir M un M+2 tiek ievadīts masspektrometrā, iztvaicēts un jonizēts. Kuras no attēlā redzamajām kustības trajektorijām atbilst iegūtajiem joniem?



jons no M jons no M+2

- I IV
 - II I
 - IV III
 - IV II
 - Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza
8. Kāda elementa elektronu konfigurācija ir $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$. Kura ir šī elementa raksturīgā oksidēšanās pakāpe?
- tikai +2
 - tikai +3
 - +2 un +5
 - +2, +3, +4, +5
 - +2, +6, +7
9. Kurš no fizikālajiem lielumiem palielinās virzienā no litija uz cēziju?
- atoma rādiuss
 - elektronegativitāte
 - pirmā jonizācijas enerģija
 - kušanas temperatūra
 - Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

10. Kurš no savienojumiem dod neitrālu šķīdumu, ja to izšķīdina ūdenī?

I. NaCl II. Al₂Cl₆ III. PCl₃

- a. tikai I
- b. I un II
- c. II un III
- d. I, II, III
- e. Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

11. Kuros no dotajiem savienojumiem ir vismaz viena dubultā saite?

I. O₂ II. CO₂ III. C₂H₄

- a. tikai I
- b. tikai III
- c. II un III
- d. I, II un III
- e. Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

12. Saskaņā ar valences līmeņa elektronu pāru atgrūšanās teoriju (angļu valodā VSEPR), kurai no molekulām būs mazākais saites leņķis?

- a. H₂O
- b. H₂CO
- c. CH₄
- d. NH₃
- e. SO₃

13. Kura no molekulām var aprakstīt abus – polāru savienojumu un nepolāru savienojumu?

- a. CH₂Cl₂
- b. C₂HCl
- c. C₂H₂Cl₂
- d. C₂H₃Cl
- e. Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

14. Kāda ir oglekļa atomu hibridizācija savienojumā NC-CH₂-COOH?

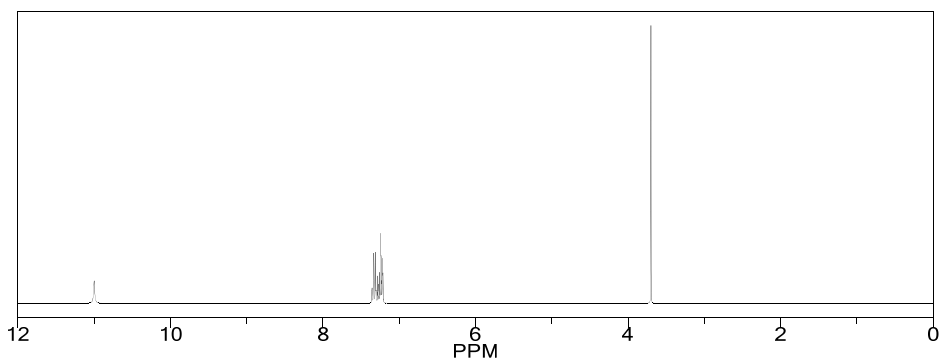
	CN	CH ₂	COOH
a.	sp	sp ³	sp ²
b.	sp	sp ²	sp ³
c.	sp ²	sp ²	sp ³
d.	sp ²	sp ³	sp ²

- e. Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

15. Kurš no dotajiem ir pamatojums novērojumam, ka gāzes ir viegli saspiežamas?

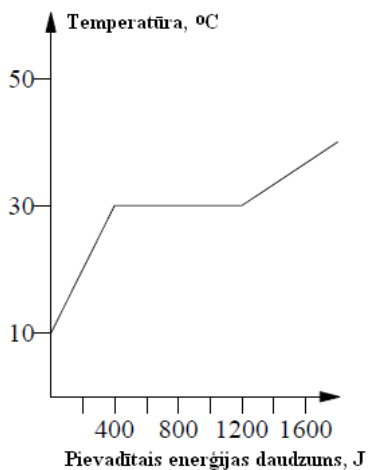
- a. starp gāzu molekulām darbojas niecīgi pievilkšanās spēki
- b. tilpums, ko aizņem gāze ir daudz lielāks nekā tilpums, ko aizņem gāzes molekulas
- c. gāzu molekulu kinētiskā enerģija ir proporcionāla gāzes absolūtajai temperatūrai
- d. sadursmes starp gāzu molekulām ir elastīgas
- e. visām gāzēm vienā temperatūrā ir vienāda kinētiskā enerģija

16. Vielas simulēts ^1H -KMR spektrs ir parādīts attēlā. Kurai vielai visticamāk šis spektrs atbilst?



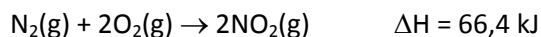
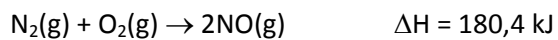
- fenilmetanolam
- 1-feniletanolam
- feniletānskābei
- 4-metilcikloheksānkarbonskābe
- Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

17. Kādas vielas 10 gramu sildīšanas līkne ir parādīta attēlā zemāk. Cik liels enerģijas daudzums būs nepieciešams, lai pilnībā izkausētu 20 gramus šīs vielas, ja vielas sākotnējā temperatūra ir 10°C .

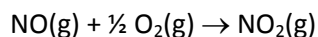


- 2400 J
- 1200 J
- 800 J
- 400 J
- Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

18. Dots divu ķīmisko reakciju entalpijas:



Kāda ir entalpijas (ΔH) vērtība reakcijai:



- 57 kJ
- 114 kJ
- 57 kJ
- 114 kJ
- Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

19. Kurā no reakcijām entropijas izmaiņa (ΔS) ir tuvāka nullei?

- a. $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g})$
- b. $\text{Br}_2(\text{l}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{g})$
- c. $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$
- d. $3\text{Ca}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_2(\text{s})$
- e. $\text{SrCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{SrO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

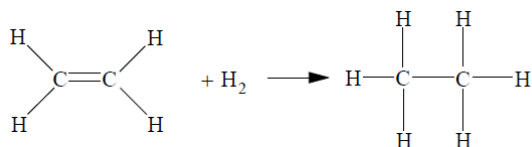
20. Borna – Hābera cikls kālija hlorīda veidošanās procesam ietver sevī šādus soļus:

- I. $\text{K}(\text{g}) \rightarrow \text{K}^+(\text{g}) + \text{e}^-$
- II. $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}\cdot(\text{g})$
- III. $\text{Cl}\cdot(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$
- IV. $\text{K}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{KCl}(\text{s})$

Kuri no šiem soļiem ir eksotermiski?

- a. I un II
 - b. III un IV
 - c. I, II un III
 - d. I, III un IV
 - e. Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza
21. Ķīmiskajās reakcijās dažas sadursmes starp molekulām nebeidzas ar reakciju, kas veidotu produktus. Tas visticamāk ir izskaidrojams:
- a. molekulas nesaduras pareizā attiecībā
 - b. molekulām nav pietiekama kinētiskā enerģija
 - c. vielas koncentrācija ir pārāk maza
 - d. reakcijā ir iestājies līdzsvars
 - e. Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza
22. Gāzu maisījuma, kas sastāv no 0,6 mol slāpekļa, 0,4 mol skābekļa un 0,2 mol ūdeņraža, kopējais spiediens ir 2,0 bar. Kāds ir slāpekļa parciālais spiediens bāros?
- a. 0,5
 - b. 0,6
 - c. 1,0
 - d. 1,2
 - e. Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

23. Kāda ir zemāk dotās reakcijas entalpijas (ΔH , kJ) vērtība, ja visas reaģējošās vielas ir gāzveida stāvoklī un ķīmisko saišu entalpijas (kJ/mol) ir dotas tabulā zemāk.



Saišu enerģijas, kJ/mol	H—H	C—C	C=C	C—H
	436	348	612	412

- a. 124
- b. 101
- c. -101
- d. -124
- e. Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

Vārds	Uzvārds

24. Ja reakcijas Gibbsa enerģija (ΔG) ir negatīva, tad reakcija ir:
- ātra
 - endotermiska
 - apgriezeniska
 - patvaļīga
 - eksotermiska
 - Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza
25. Kura no izmaiņām palielinās reakcijas ātrumu, kurā sākotnēji plānots sajaukt 50 mL 1,0 M HCl šķīduma ar 1,0 gramu cieta kalcija karbonāta?
- sālsskābes tilpuma palielināšana
 - sālsskābes koncentrācijas palielināšana
 - kalcija karbonāta daļiņu samazināšana (vielas saberšana pulverī) (ABAS PAREIZAS!!)
 - CO₂ spiediena palielināšana
 - Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza
26. Kurš(i) no apgalvojumiem par amonjaka sintēzes reakciju ($N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$) ir patiesi?
- katra sadursme starp molekulām N₂ un H₂ beidzas ar produkta NH₃ veidošanos
 - šajā reakcijā notiek sadursmes starp tieši vienu N₂ molekulu un tieši trim H₂ molekulām
- tikai I
 - tikai II
 - patiesi ir abi apgalvojumi
 - abi apgalvojumi ir aplami
27. Zināms, ka ķīmiskās reakcijas ātrums palielinās līdz ar temperatūras palielināšanos. Šo reakcijas ātruma pieaugumu izraisa:
- molekulu sadursmju skaita palielināšanās
 - aktivācijas enerģijas samazināšanās
 - reagētspējīgo molekulu skaita palielināšanās
- tikai I
 - tikai II
 - I un III
 - I, II un III
 - Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza
28. Kādas reakcijas līdzsvara konstante ir:

$$K = \frac{[O_2]^5 [NH_3]^4}{[NO]^4 [H_2O]^6}$$

Kāds ir atbilstošās ķīmiskās reakcijas vienādojums?

- $4NH_3 + 5O_2 \rightleftharpoons 4NO + 6H_2O$
- $4NO + 6H_2O \rightleftharpoons 4NH_3 + 5O_2$
- $8NH_3 + 10O_2 \rightleftharpoons 8NO + 12H_2O$
- $2NO + 3H_2O \rightleftharpoons 2NH_3 + 2,5O_2$
- Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

29. Zināms, ka reakcija $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ir eksotermiska. Kuru no metodēm var lietot, lai reakcijas līdzsvaru nobīdītu virzienā pa labi?

- I. spiediena palielināšana
- II. temperatūras palielināšana

- a. tikai I
- b. tikai II
- c. abas metodes (I un II)
- d. neviena no dotajām metodēm

30. Kura no kombinācijām ir patiesa?

	$\Delta H(\text{iztvaikošanas})$	Viršanas temperatūra	Starpmolekulārās mijiedarbības
a.	liela	augsta	stipras
b.	liela	zema	vājas
c.	maza	zema	stipras
d.	maza	augsta	vājas
e.	Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza		

31. Šķīdumiem **P**, **Q**, **R** un **S** ir šādi raksturlielumi:

P: pH = 8

Q: $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

R: pH = 5

S: $[\text{H}^+] = 2 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

Ja šos šķīdumus sakārto skābuma palielināšanās secībā (sākot ar vismazāk skābo), tad iegūst rindu:

- a. $P < S < R < Q$
- b. $Q < R < S < P$
- c. $S < R < P < Q$
- d. $R < P < Q < S$
- e. Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

32. Jona $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$ konjugētā (sajūgtā) bāze ir ...

- a. $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- b. $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
- c. $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
- d. $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
- e. Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

33. Kāda ir ūdeņraža (hidroksonija) jonu un hidroksīdjonu koncentrācija vājas skābes šķīdumā (skābes kopējā koncentrācija šķīdumā 0,10 mol/L), kurai disociācijas konstante $K_a = 1,0 \times 10^{-7}$.

	$[\text{H}^+], \text{M}$	$[\text{OH}^-], \text{M}$
a.	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
b.	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
c.	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
d.	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
e.	Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza	

34. Kurā no dotajiem gadījumiem veidosies buferšķīdums?

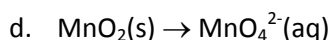
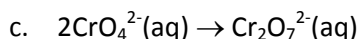
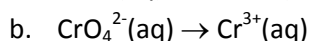
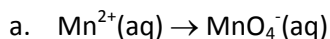
I. sajauc 20 mL 0,10 M CH₃COOH un 10 mL 0,10 M CH₃COONa šķīdumus

II. sajauc 20 mL 0,10 M CH₃COOH un 10 mL 0,10 M NaOH šķīdumus

III. sajauc 20 mL 0,1 M CH₃COOH un 10 mL 0,10 M HCl šķīdumus

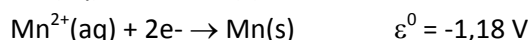
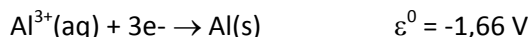
- a. tikai I
- b. tikai II
- c. I un II
- d. I un III
- e. II un III
- f. Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

35. Kurš no vienādojumiem parāda reducēšanās procesu?



- e. Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

36. Alumīnija un mangāna pirmā veida elektrodu potenciāli ir doti zemāk:



Kāds ir galvaniskā elementa elektrodzinējspēks (EDS), ja standartapstākļos minētie metāli ir ievietoti savu jonu šķīdumā, kur jonu koncentrācija ir 1,0 M?

- a. 0,22 V
- b. 0,48 V
- c. 2,84 V
- d. 3,43 V
- e. Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

37. Dotajiem savienojumiem ir līdzīgas molmasas. Kuram no savienojumiem ir augstākā viršanas temperatūra?

- a. CH₃COOH
- b. CH₃CH₂OCH₃
- c. CH₃COCH₃
- d. CH₃CH₂Cl
- e. CH₃CH₂CH₂CH₃

38. Kurai no doto vielu molekulām ir hirālais centrs?

- a. NH₂CH₂COOH
- b. CH₃CH(NH₂)COOH
- c. CH₃C(NH₂)₂COOH
- d. (CH₃)₂C(NH₂)₂COOH
- e. Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

39. Kura no reakcijām norisinās istabas temperatūrā?

- a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{OH}^{-} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{NH}_2^{-}$
- b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 + \text{CN}^{-} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCN} + \text{CH}_3^{-}$
- c. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{OH}^{-} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{Br}^{-}$
- d. $(\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{Cl}^{-} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{OH}^{-}$
- e. Neviena no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

40. Kurš savienojums oksidēsies, ja to apstrādās ar paskābinātu kālija dihromāta šķīdumu?

- a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
- b. CH_3COCH_3
- c. CH_3COOH
- d. $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
- e. Neviens no iepriekšējām atbildēm nav pareiza

1.dalas atbildes

- | | | |
|--------------|--------------|--------------|
| 1. <u>D</u> | 16. <u>C</u> | 31. <u>A</u> |
| 2. <u>B</u> | 17. <u>A</u> | 32. <u>D</u> |
| 3. <u>D</u> | 18. <u>A</u> | 33. <u>C</u> |
| 4. <u>D</u> | 19. <u>C</u> | 34. <u>C</u> |
| 5. <u>A</u> | 20. <u>B</u> | 35. <u>B</u> |
| 6. <u>B</u> | 21. <u>B</u> | 36. <u>B</u> |
| 7. <u>C</u> | 22. <u>C</u> | 37. <u>A</u> |
| 8. <u>D</u> | 23. <u>D</u> | 38. <u>B</u> |
| 9. <u>A</u> | 24. <u>D</u> | 39. <u>C</u> |
| 10. <u>A</u> | 25. <u>C</u> | 40. <u>A</u> |
| 11. <u>D</u> | 26. <u>D</u> | |
| 12. <u>A</u> | 27. <u>C</u> | |
| 13. <u>C</u> | 28. <u>B</u> | |
| 14. <u>A</u> | 29. <u>A</u> | |
| 15. <u>B</u> | 30. <u>A</u> | |

25. pareiza arī B atbilde

Atlases kontroldarbs uz Baltijas valstu olimpiādi

Vārds	Uzvārds

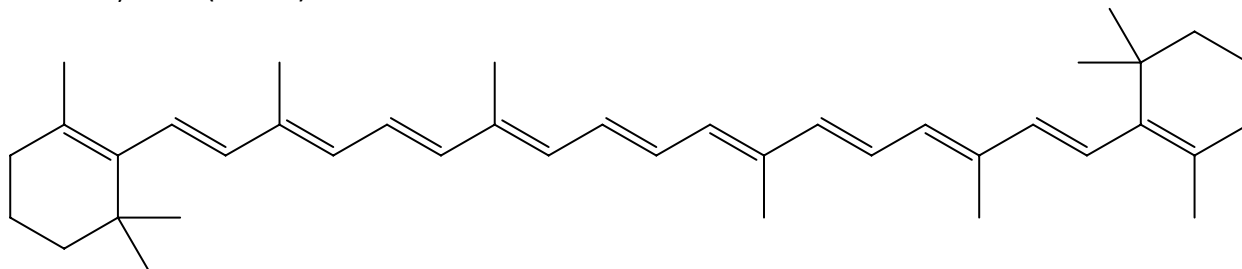
2. daļa – Kvantu ķīmija un spektrometrija

Rīga, 2014. gada 05. aprīlis, 11:00 – 12:00

1. uzdevums (kopā 10 punkti) (G.Trenins)

1. daļa

Konjugēti poliēni, tādi kā β -karotīns, ir bieži sastopami dabā kā pigmenti. Šo vielu spēju absorbēt redzamo gaismu var paskaidrot ar mazu enerģijas starpību starp augstāko aizņemto molekulāro orbitāli (HOMO) un zemāko neaizņemto (LUMO).



β -karotīns

Vielai absorbējot gaismas kvantu ar enerģiju $h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ notiek elektronu pāreja no HOMO uz LUMO. Abas šīs orbitāles tiek veidotas no konjugētas sistēmas p -orbitālēm. Šādu π -saistošu sistēmu var aprakstīt ar vienkāršu kvantu mehānisku modeli – daļiņa bedrē (jeb kastē).

Enerģijas līmeņi šajā modelī ir doti, kā:

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

kur $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $c = 2.9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$, $m = m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ un L ir kastes garums metros.

Mūsu gadījumā var pieņemt ka L ir vienāds ar kopējo konjugēto saišu garumu + divi saites garumi (pa vienam poliēna galapunktos). Vidējais konjugētas saites garums $a = 140 \text{ pm}$.

Izmantojot doto informāciju nosaki:

1. Cik π elektronu ir β -karotīnā?

2. Kāds ir 'bedres' garums L ?

3. Cik enerģijas līmeņi ir aizņemti?

4. Pēc izmantotā modeļa, pie kura viļņu garuma notiek gaismas absorbcija β -karotīnā?

UV-vis spektroskopiskie mērijumi parāda, ka β -karotīna absorbcijas maksimums ir pie $\lambda_{max} = 482 \text{ nm}$. Kā tas salīdzināms ar mūsu modeli?

Paskaidro, minot trīs atšķirību cēloņus:

1)

2)

3)

2.dala

Cikliskām konjugētām molekulām, tādām kā benzols, var piemērot citu modeli – daļiņa uz riņķa. Šajā gadījumā:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m\pi^2 R^2}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

kur R ir riņķa rādiuss. Pieņemt, ka benzolam $R = 1,5a$.

Uzmanies, ja $n \neq 0$, katrai enerģijai atbilst divi līmeņi ar kvantu skaitļiem $+n$ un $-n$.

Aprēķini kopējo π -elektronu enerģiju (kJ mol^{-1}) benzolā, izmantojot piedāvāto modeli.

Pie kura viļņu garuma notiktu HOMO-LUMO elektronu pāreja un kā tā salīdzinās ar eksperimentālo vērtību 255 nm?

Vārds	Uzvārds

Tagad, izmantojot modeli no uzdevuma pirmās daļas, aprēķini kopējo π -elektronu enerģiju, ja dubultsaites benzolā būtu lokalizētas.

Beidzot, aprēķini šo rezultātu starpību – delokalizācijas enerģiju. Kā tavs rezultāts ir salīdzināms ar pieņemto vērtību 150 kJ mol^{-1} ? Kāds ir secinājums?

2.uzdevums (10 punkti) (G.Trenins)

1.daļa

Izmantojot dotos spektroskopiskos datus nosaki vielu struktūrformulas! Pēc iespējas sīkāk paskaidro savu izvēli.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$

A – ^{13}C NMR δ 171, 36, 14

^1H NMR δ 3.0 (1H, dq, $J = 10 \text{ Hz}$, $J = 7 \text{ Hz}$), 1.1 (3H, d, $J = 7 \text{ Hz}$)

IR – stipri signāli pie 1820 un 1750 cm^{-1}

Vielā **A** ir hirāla.

B – ^{13}C NMR δ 155, 108, 57

^1H NMR δ 6.4, (1H, s), 5.1 (1H, s, pazūd pievienojot D_2O), 4.4 (2H, s)

IR – plats signāls pie 3300 cm^{-1} , stipri signāli pie $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$

2D-NMR norāda, ka H pie δ 6.4 ir saistīts ar C pie δ 108 ppm.

C – ^{13}C NMR δ 173, 155, 128, 79, 34, 31

^1H NMR δ 12.6 (1H, s, pazūd pievienojot D_2O), 7.0 (1H, d, $J = 6$ Hz), 5.7 (1H, s, pazūd pievienojot D_2O), 4.4 (1H, td, $J = 7$ Hz, $J = 6$ Hz), 1.9 – 2.3 (4H, m)

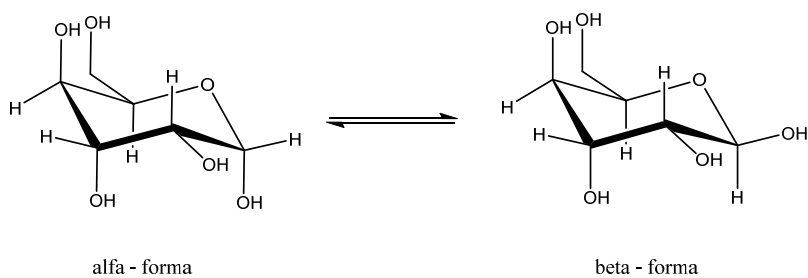
IR – plats signāls pie 3300 cm^{-1} , stipri signāli pie 1700 un 1620 cm^{-1}

s – singlets, d – dublets, t – triplets, q – kvartets, dt – divi tripleti, m – multiplets.

A	B	C

2.dala

Šķīdumā glikoze pastāv kā divu diastereomēru maisījums:



Kristālisko glikozi izšķīdina D_2O un uzreiz uzņem šķīduma ^1H KMR spektru:

^1H NMR δ 5.2 (1H, d, $J = 3.73$ Hz), 3.0 – 4.0 (6H, m)

Šķīdumu atstāj uz 24 stundām pie istabas temperatūras un no jauna uzņem KMR spektru:

^1H NMR δ 5.2 (4H, d, $J = 3.73$ Hz), 4.6 (6H, d, $J = 7.93$ Hz), 3.0 – 4.0 (60H, m)

Ņemot vērā ka J atkarību no divplakņu kakta starp C – H saitēm var aproksimēt ar Karplusa vienādojumu, $J(\phi) = 3 \cos^2 \phi - \cos \phi + 4$, paskaidrojiet:

1. Kāda diastereomēra kristāli tiek izmantoti eksperimentā? Atbildi pamatot!

2. Kāda ir līdzsvara konstante iepriekš attēlotajai reakcijai?

3. Kāda glikozes forma ir stabilāka šķīdumā un kāpēc?

4. Eksperimenta otrajā daļā svaigi izšķīdināto glikozi acetilē un uzreiz uzņēma ^1H KMR spektru. Šķīdumu atstāj uz 24 stundām un vēlreiz uzņēma spektru. Abi spektri ir identiski – paskaidro!

2.dalas uzdevumu atbildes

1.uzdevums

- 22 elektroni [1]
- $3220 \text{ pm} = 3.22 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ [1]
- 11 līmeņi – pa diviem elektroniem katrā no tiem. [1]
- $\Delta E_{LUMO-HOMO} = 1.34 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
 $\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 1.49 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 1490 \text{ nm}$ [2]

Mūsu aprēķinātais rezultāts ir apmērām trīs reizēs lielāks nekā eksperimentāli iegūtais. [1]

Ir trīs pamata iemesli kāpēc patiesa enerģijas starpība ir mazākā nekā aprēķinātā, novedot pie lielāka viļņu garuma:

- stērisko traucējumu dēļ cikloheksēnam līdzīgie aizvietotāji poliēna galapunktos ir pagriezti perpendikulāri π -sistēmai, samazinot L , kā arī elektronu skaitu kas piedalās konjugētajā sistēmā.
- entropisko faktoru dēļ β -karotīns gandrīz nekad neatrodas lineārajā konformācijā kā attēlots, tādējādi pasliktinot konjugāciju.
- modelis pieņem ka elektroni atrodas bezgalīgi dziļā potenciālā bedrē ar 'līdzenu grīdu'. Patiesība oglekļa atomu rastais potenciāls nav bezgalīgi dziļš nedz līdzens.

[3]

II

Kopā sistēmā ir 6π elektroni. Divi aizņem līmeni ar kvantu skaitli $n = 0$, divi – $n = 1$ un divi – $n = -1$.

$$E_{tot} = 2 \times 0 + 4 \times \frac{1 \times h^2}{8m_e \pi^2 R^2} = 5.54 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 333 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [4]$$

$$\Delta E_{LUMO-HOMO} = 4.15 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 4.78 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 478 \text{ nm}$$

Aprēķinātais viļņu garums ir gandrīz divreiz lielāks par izmērīto. Visticamāk tas ir saistīts ar to ka patiesais potenciāls atšķiras no modelī pieņemtā. [2]

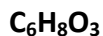
$$E_{tot} = 6 \times \frac{1 \times h^2}{8m_e (3 \times a)^2} = 2.05 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 1230 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [3]$$

Beidzot, aprēķini šo rezultātu starpību – delokalizācijas enerģiju. Kā tavš rezultāts salīdzinās ar pieņemto vērtību 150 kJ mol^{-1} ?

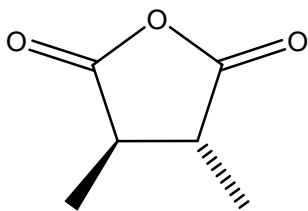
$$E_{deloc} = 1230 - 333 \approx 900 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Rezultāts ir 6 reizēs lielāks nekā pieņemtā vērtība \therefore izmantotie modeļi nav labi piemēroti aprēķiniem delokalizētām π sistēmām bez turpmākām modifikācijām. [2]

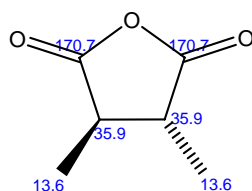
2.uzdevums



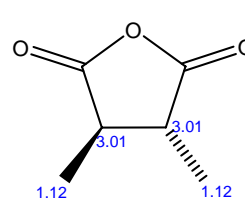
A



¹³C KMR –

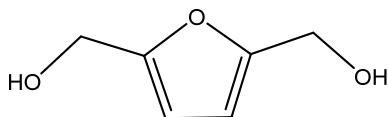
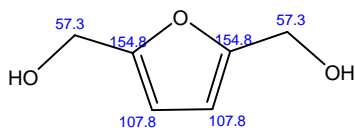
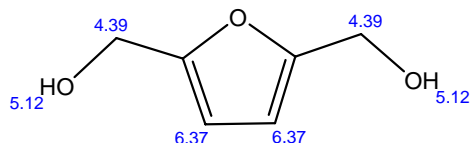


¹H KMR –



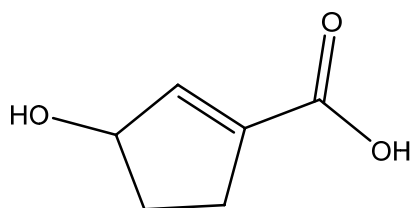
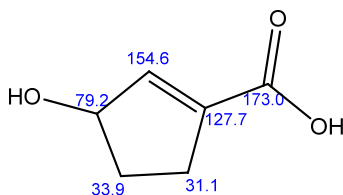
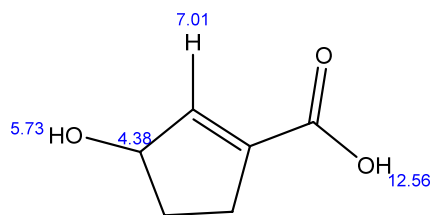
IR: 1820 cm^{-1} – anhidrīda C=O simetriskā izstiepšanās

1750 cm^{-1} – anhidrīda C=O antisimetriskā izstiepšanās

B¹³C KMR -¹H KMR -

IR: 3300 cm⁻¹ – O – H izstiepšanās (OH-grupas veido ūdeņražašaites, tāpēc signāls ir plats)

1600 – 1500 cm⁻¹ – C=C saišu izstiepšanās furāna ciklā (saites ir stipri delokalizētas, tāpēc frekvences ir zemas)

C¹³C KMR -¹H KMR -

IR: 3300 cm⁻¹ – O – H izstiepšanās (OH-grupas veido ūdeņražašaites, tāpēc signāls ir plats)

1700 cm⁻¹ – skābes C=O izstiepšanās (C=O ir konjugēta, tāpēc frekvence ir pazemināta)

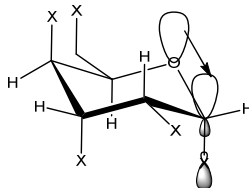
1620 cm⁻¹ – C=C izstiepšanās (konjugēta, tāpēc frekvence ir pazemināta)

II

- Eksperimentā tiek izmantoti α -glikozes kristāli. OH ūdeņraži ātri apmainās pret D. Šajā diastereomērā divplakņu kakts ir apmēram 60°, un Karplusa vienādojums dod $J = 4.3$ Hz. Eksperimentāli atrastā vērtība ir 3.7 Hz.
- Viela ar $J = 7.9$ Hz ir β -glikoze. Divplakņu kakts ir 180°. Karplusa vienādojums dod $J = 8.0$ Hz. Vielu koncentrācija ir tieši proporcionāla integrāļu vērtībai

$$\therefore K_{eq} = \frac{6}{4} = 1.5$$

- Glikozes stabilākā forma šķīdumā ir β -glikoze, jo visas OH grupas ir ekvatoriālajās pozīcijās, tādējādi minimizējot stēriskus traucējumus.
- O-acetil glikozes stabilākā forma ir α -forma, anomeriskā efekta dēļ:



Skābekļa elektronu pāris pārklājas ar C-X σ^* orbitāli, samazinot sistēmas enerģiju. Šāda mijiedarbība ir tikai efektīva ja X ir aksiāls, turklāt X jābūt labai aizejošai grupai (C-X σ^* jābūt zemi enerģijai).

Atlases kontroldarbs uz Baltijas valstu olimpiādi

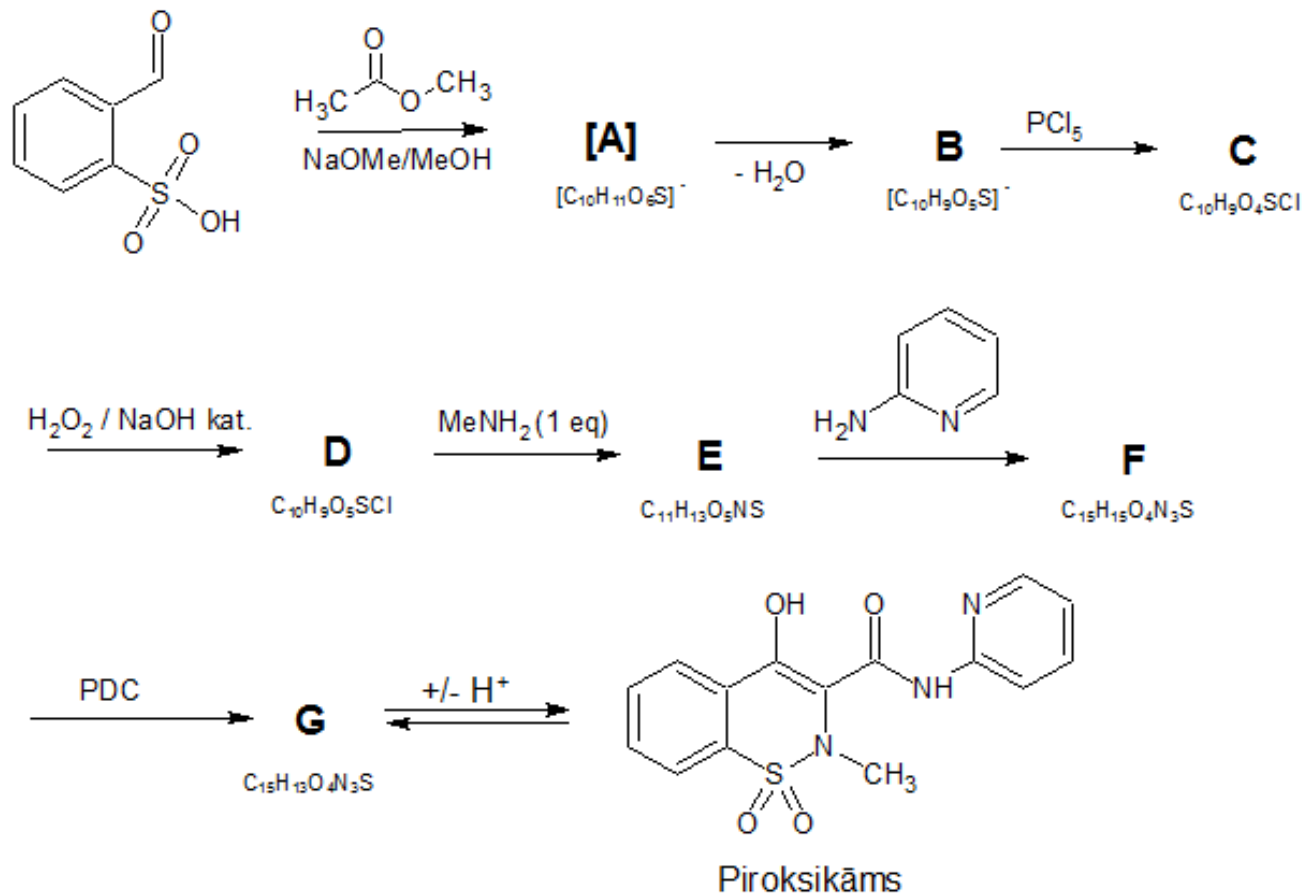
Vārds	Uzvārds

3. daļa – Organiskā ķīmija un neorganiskā ķīmija

Rīga, 2014. gada 05. aprīlis, 12:00 – 13:00

1. uzdevums (10 punkti, J. Briška)

Feldēns ir zāles, kuras tiek lietotas artrīta ārstēšanā un profilaksē. Feldēns pieder NSAID zāļu klasei (tai pašai, kurai aspirīns un ibuprofēns) un tā aktīvā viela ir piroksikāms. Piroksikāms ir neselektīvs COX inhibitors un samazina sāpes un iekaisumu radošo vielu (prostaglandīnu un bradikinīnu) rašanos organismā. Viena no iespējamajām piroksikāma sintēzēm ir šāda:



Piezīmes: PDC – piridīnija dihromāts
 Struktūras **[A]** un **B** ir negatīvi lādētas.
 Pieņemami sāsinājumi, zīmējot mehānismus, ir atļauti (ja norādīti).

1. Atšifrējiet savienojumus **A – G**!

[A]	B	C

D	E
F	G

2. Pārvērtība **Sākuma materiāls** -> **[A]** -> **B** ir viena kopēja reakcija. Kāds ir šīs reakcijas triviālais nosaukums? Uzzīmējiet reakcijas mehānismu. Kādai mehānismu klasei pieder pārvērtība **[A]** -> **B**?

3. Pārvērtībai **C** -> **D** ir tāds pats rezultāts, kā parasto dubultsaišu epoksidēšanai ar MCPBA. Kādēļ šoreiz tiek lietots ūdeņraža peroksīds nevis MCPBA? Uzzīmējiet mehānismu!

Vārds	Uzvārds

4. Piroksikāms ir savienojuma **G** tautomērā forma. Kādēļ šī tautomērā forma ir neparasti stabila (stabilāka nekā parastu karbonilsavienojumu tautomērās formas)?

2.uzdevums (10 punkti)

19.gs.beigās vācu ķīmiķis Ludvigs Monds atklāja, ka smalki saberzts niķeļa pulveris reaģē ar oglekļa monoksīdu, veidojot niķeļa tetrakarbonilu $\text{Ni}(\text{CO})_4$, kas ir bezkrāsains, ļoti gaistošs šķidrums. Niķeļa karbonila uzbūves pētījumi ļauj demonstrēt astoņpadsmiit elektronu principu (angļu literatūrā zināmu kā *noble gas rule*).

1. Izmantojot astoņpadsmiit elektronu likumu, paredzēt kādas būs ķīmiskās formulas dzelzs(0) un hroma(0) karboniliem.

Dzelzs(0) karbonils	Hroma(0) karbonils

2. Kāda būtu formula, ja astoņpadsmiit elektronu likumu izmantotu, paredzot formulu vienkāršākajam hroma(0) nitrozilsovienojumam?

3. Paskaidrojiet, kādēļ $\text{Mn}(0)$ un $\text{Co}(0)$ neveido tā sauktos vienkodola karbonilu kompleksos savienojumus ar formulu $\text{M}(\text{CO})_x$, kur M apzīmē metālu, bet daudz labprātāk veido savienojumus ar metāls-metāls saitī.

4. Kādas struktūras ir šādiem karboniliem: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ un $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. (vietā atbildēm otrā pusē lapā)

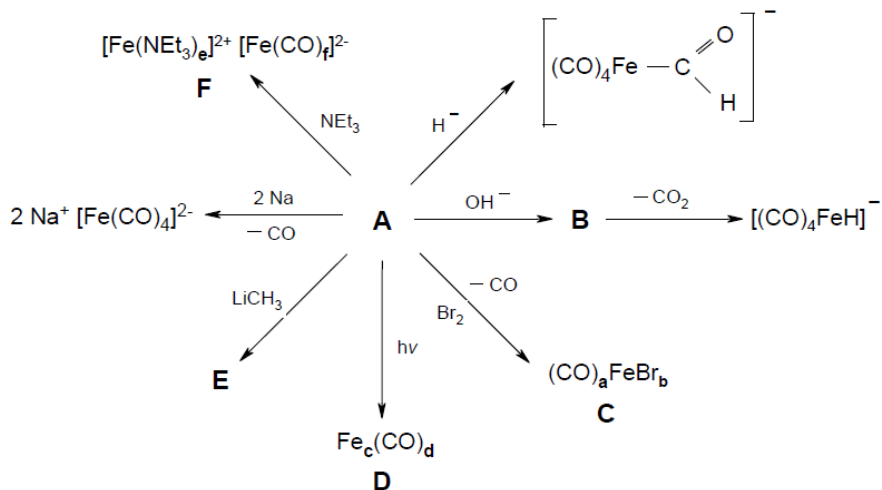
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$

5. Norādiet (atzīmējiet ar X) vai tabulā uzskaitītie karbonili ir diamagnētiski vai paramagnētiski! (katra nepareiza atbilde dzēš vienu pareizu atbildi, mazākais punktu skaits nav mazāks par 0 p.)

Karbonils	Paramagnētisks	Diamagnētisks
$\text{V}(\text{CO})_6$		
dzelzs(0) karbonils (1.jaut.)		
hroma(0) karbonils (1.jaut.)		
$\text{Ni}(\text{CO})_4$		
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$		
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$		

6. Izskaidrojiet, kāpēc oglekļa monoksīds saistās ar metāliem daudz ciešāk nekā bors borāna atvasinājumos, piemēram, $\text{R}_3\text{B}-\text{CO}$, kur R – alkilgrupa!

7. Noteikt, kas ir savienojumi A-F šādā reakciju shēmā:



A	B	C
D	E	F

Zināms, ka:

- a) savienojuma **C** elementsastāvs ir: $w(\text{C}) = 17,75\%$; $w(\text{Br}) = 48,90\%$;
- b) savienojums **D** satur 30,70% dzelzs, tā molekulmasa ir 363,8 a.m.u.
- c) **F** sintēzei tiek izmantots trietilamīna pārākums. **F** satur 5,782% oglekļa un 10,11% slāpekļa.

8. Kāpēc disproporcionēšanās reakcijā veidojas savienojums **F**, nevis tā izomērs $[\text{Fe}(\text{CO})_i]^{2+}[\text{Fe}(\text{NEt}_3)_e]^{2-}$?

9. Astoņpadsmit elektronu likums izpildās arī savienojumam, kas sastāv no elementa hroma un benzola.
 - a. Uzzīmējiet šī savienojuma struktūrformulu!
 - b. Līdzīgas struktūras savienojumu var iegūt, ja dzelzs pulveris reaģē ar ciklopentadiēnu. Uzrakstīt atbilstošās reakcijas vienādojumu, parādot kompleksā savienojuma struktūrformulu!

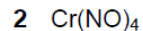
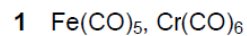
a)	b)
----	----

3.dalas uzdevumu atbildes

1.uzdevums

(skat. nākamajā lapā)

2.uzdevums



3 Explanation: the odd number of electrons in the $\text{Mn}(\text{CO})_5$ and $\text{Co}(\text{CO})_4$ fragments.

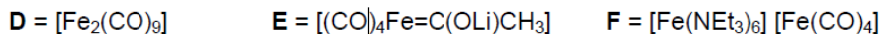
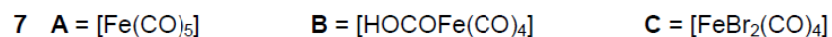
4 $\text{Ni}(\text{CO})_4$: tetrahedral geometry

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$: - octahedral $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -structure having a Mn-Mn bond,
- relative orientation (conformation) of the carbonyl groups.

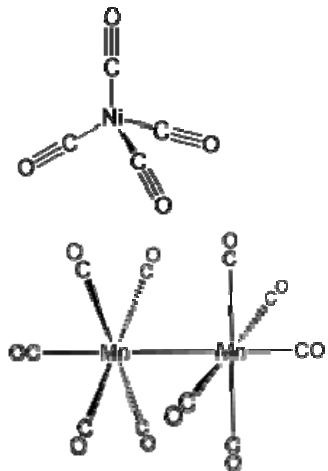
$\text{Co}_2(\text{CO})_{10}$: CO-bridges and Co-Co bond

5 $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_{10}$ are diamagnetic,
 $\text{V}(\text{CO})_6$ is paramagnetic.

6 Explanation using the so-called "back-bonding concept"

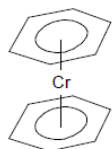


8 This observation is due to differing back bonding capability of NEt_3 and CO.

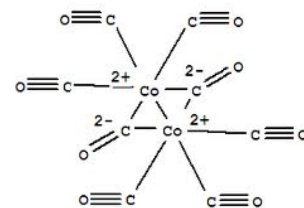
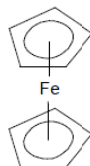


http://en.wikipedia.org/wiki/Pi_backbonding

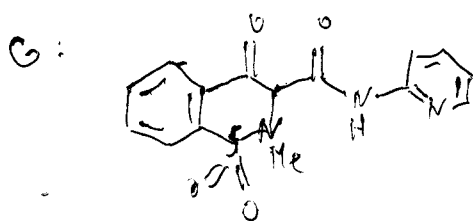
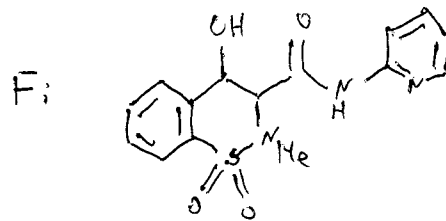
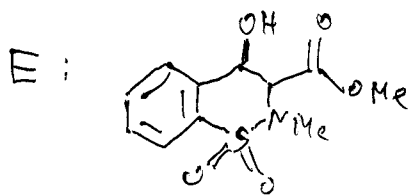
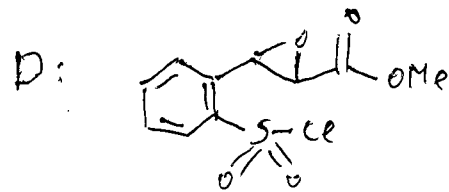
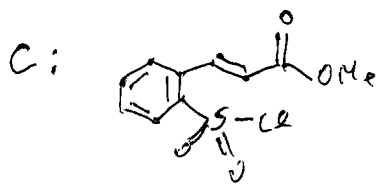
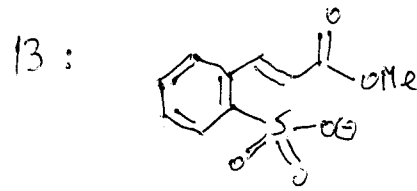
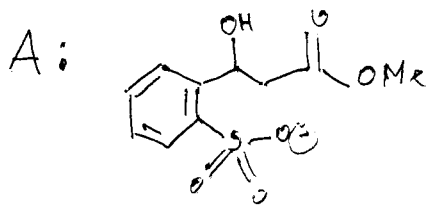
i) Structural formula of dibenzenechromium



ii) Structural formula of ferrocene.

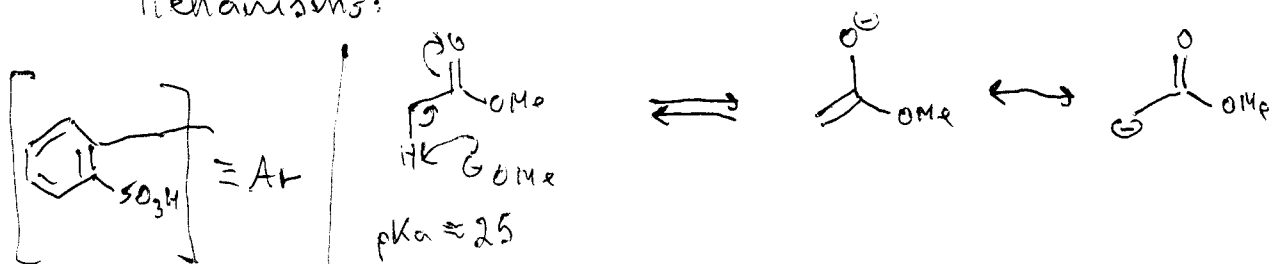


1.) Savienojumi

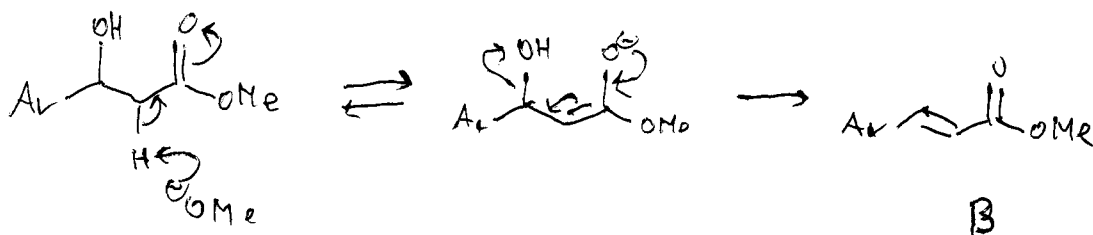
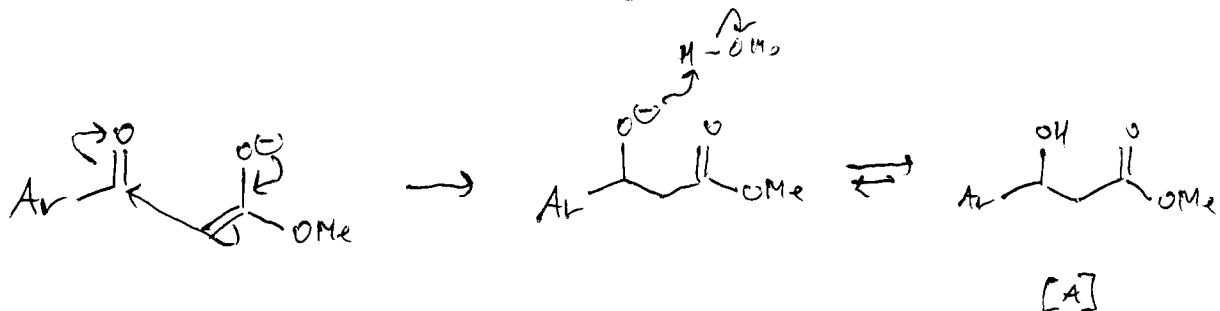


2.) Pārvērtība sākm. mat. → [A] → B saucas Aldola kondensācija

Mehānisms:



... 2.)

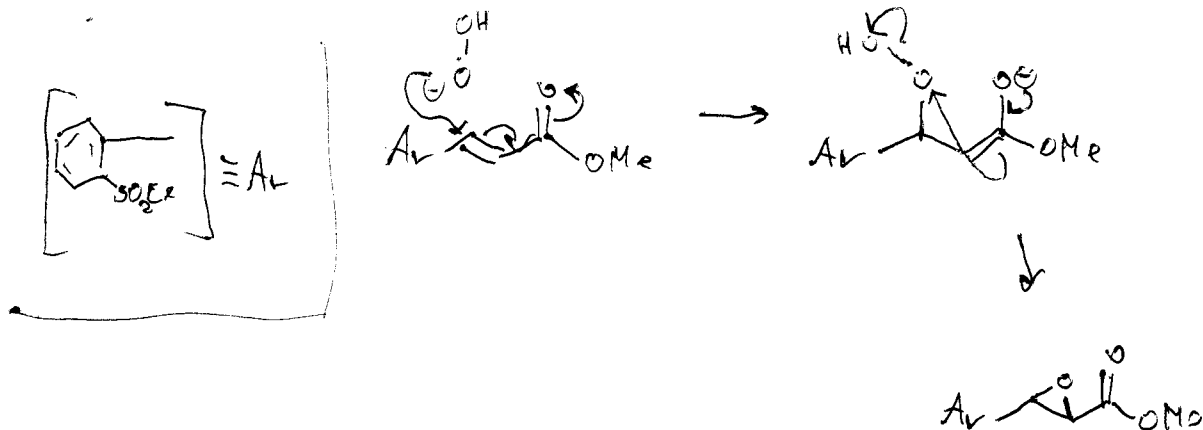
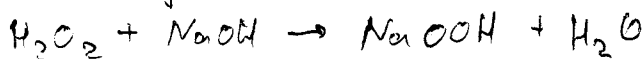


Pārvērtība [A] → B pieder mehānismu klasei E1cB.

Piezīme: Savienojumos [A] un B negatīvais lādiņš nāk no $-SO_3H$ grupas, kurai tiek novārtis protons.

3.) Šajā gadījumā dibultsate ir konjugēta ar karbonylgrupu, kurā atneah elektroni blīvumu padēst dibultsate pieejamā nukleofilojam uzbrukumam. Epoksidēšanā ar MCPBA dibultsate ir nukleofils un peroksikābes skābeklis ir elektrofils. Šajā gadījumā nukleofils ir peroksīda anjons, bet elektrofils - dibultsate.

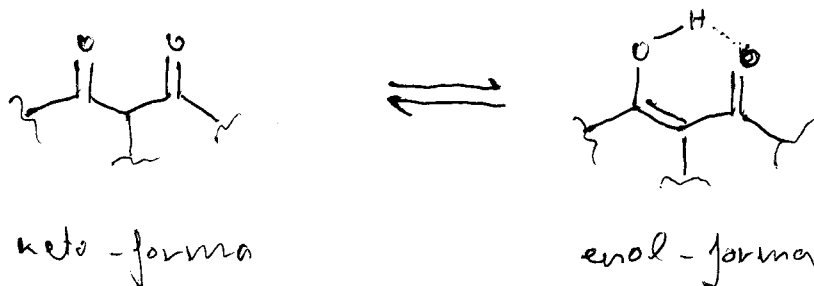
Mehānisms:



4.) Savienojum G ir 1,3-dikarbonil savienojums. Šiem savienojumiem ir raksturīga neaprasa enolformu stabilitāte. Tā tiek gūta arī 2 efektiem

1.) Enolformā ir konjugēta sistēma, kurai nav keto forma, kā zināms, konjugēta sistēma ir enerģētiski izdevīga

2.) Enolforma tiek stabilizēta caur 6-locekļu ciklu, kurā ir iekļauta saite starp O-H grupas protonu un karbonyl grupu



Atlases kontroldarbs uz Baltijas valstu olimpiādi

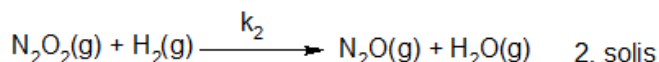
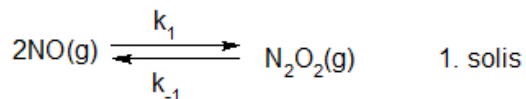
Vārds	Uzvārds

4. daļa – Ķīmisko reakciju kinētika un termodinamika

Rīga, 2014. gada 05. aprīlis, 13:00 – 14:00

1. uzdevums (8 punkti, J. Briška)

Eksperimentāli tika analizēta slāpekļa oksīda reducēšanās reakcija ar ūdeņradi: $2\text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Hipotētiskais mehānisms šai reakcijai ir šāds:



1. Lietojot stacionārā stāvokļa postulātu izvediet reakcijas ātruma izteiksmi, kas drīkst saturēt tikai stabili daļiņu koncentrācijas un konstantes!

Tika veikti 2 eksperimenti lai noteiktu reakcijas ātruma konstantes k_1 , k_{-1} un k_2 . Iepriekš noteiktā reakcijas 1. soļa līdzsvara konstante bija $K = 1.553$.

Eksperiments 1: Ūdeņradis tika ņemts lielā pārākumā ar spiedienu 100 atm un reakcijas ātrums tika mērīts ar mainīgiem NO spiedieniem. Iegūtie dati bija šādi:

[NO] / atm	[H ₂] / atm	Reakcijas ātrums / atm min ⁻¹
1	100	0.396
2	100	1.584
0.25	100	0.02475

2. Ņemot vērā, ka ūdeņradis ir pārākumā pār slāpekļa oksīdu un izdarot pareizu pieņēmumu izvediet jaunu reakcijas ātruma izteiksmi.

3. Nosakiet reakcijas konstantes k_1 un k_{-1} .

Eksperiments 2: Slāpekļa oksīds tika ņemts pārākumā ar spiedienu 2 atm un reakcijas ātrums tika mērīts ar mainīgiem ūdeņraža spiedieniem. Iegūtie dati bija šādi:

[NO] / atm	[H ₂] / atm	Reakcijas ātrums / atm min ⁻¹
2	0.0025	0.00587
2	0.0012	0.00282
2	0.005	0.01174

4. Ņemot vērā, ka ūdeņraža spiediens ir ļoti mazs izdariet pareizu pieņēmumu un izvediet jaunu reakcijas ātruma izteiksmi.

5. Nosakiet reakcijas konstanti k_2 .

Tika noteikta reakcijas kopējā ātruma konstante dažādās temperatūrās un tika novērots, ka 147^{oC} temperatūrā tā bija 5 reizes lielāka nekā 127^{oC} temperatūrā.

6. Nosakiet reakcijas aktivācijas enerģiju!

2. uzdevums (6 punkti, T.Rēkis)

Vārds	Uzvārds

Reālās gāzes labi apraksta Van der Vālsa stāvokļa vienādojums:

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

Koeficienti a un b gāzveida ūdens gadījumā ir attiecīgi $5,536 \text{ L}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$ un $0,03049 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Telpā ar konstantu temperatūru ($22 \text{ }^\circ\text{C}$) ilgu laiku tika uzglabāti trīs 1 m^3 lieli noslēgti konteineri ar ūdeni. Zināms, ka konteineros atradās tikai viena viela. Konteinerī **A** $1/2$ no tilpuma aizņēma šķidrā fāze. Tika konstatēts, ka tvaika fāzē konteinerī **A** ir $0,5300 \text{ mol}$ ūdens. Konteinerī **B** šķidrā fāze aizņēma $1/5$ no tā tilpuma. Tika noteikts, ka konteinerī **C** savukārt atradās $110,900 \text{ mol}$ ūdens šķidrā agregātstāvoklī, bet kopējais ūdens daudzums bija $111,958 \text{ mol}$.

1. Kāds ir spiediens (kPa) konteinerī **A**? Atbildi pamatot ar aprēķiniem!

2. Kāds ir spiediens (kPa) konteinerī **B**? Atbildi pamatot ar aprēķiniem!

3. Kāds ir ūdens blīvums dotajā temperatūrā? Atbildi pamatot ar aprēķiniem!

Telpā no stipri vēsākas telpas ienesa tāda paša izmēra noslēgtu iepriekš vakuumētu konteineru **D**, kurā īsi pirms pārvietošanas uz silto telpu tika iepildīti $18,00 \text{ g}$ ūdens. Pēc vairākām dienām noteica šķidrās fāzes daudzumu (mol).

4. Cik daudz (mol) ūdens atradās šķidrā fāzē konteinerī **D**? Atbildi pamatot!

3.uzdevums (6 punkti)

Cinka ražošana no cinka sulfīda ietver divus procesus: 1) cinka sulfīda apdedzināšanu gaisā un 2) iegūtā cinka oksīda reducēšanu ar oglekļa monoksīdu. Šajā uzdevumā apskatīsim cinka sulfīda apdedzināšanu. Atbilstošais reakcijas vienādojums dots zemāk, rūpniecībā šo reakciju realizē 1350 K temperatūrā.



Tālākajos jautājumos uzskatīsim, ka cinku saturošais minerāls ir tīrs cinka sulfīds, bet gaiss ir gāzu maisījums, kas sastāv no skābekļa un slāpekļa tilpumu attiecībā 1:4. Citi vielu termodinamiskie dati parādīti tabulā zemāk.

Vielā	ZnS(s)	ZnO(s)	SO ₂ (g)	O ₂ (g)	N ₂ (g)	SiO ₂ (g)
C _p , J/(mol·K) *	58,05	51,64	51,10	34,24	30,65	72,50

* pieņem, ka siltumietilpības C_p nav atkarīgas no temperatūras!

Pirms skaitlisko vērtību ievietošanas formulās, vēlams uzrakstīt arī pašas formulas! Par to arī būs iespējams saņemt punktus.

1. Ar aprēķiniem pierādīt, ka šajā reakcijā izdalītais siltuma daudzums ir pietiekams, lai sasildītu reaģentus – cinka sulfīdu un gaisu no standartapstākļiem līdz reakcijas temperatūrai.

2. Apdedzināšanu realizēja sākot reakciju ar 1 mol cinka sulfīda un stehiometrisku daudzumu gaisa 298 K temperatūrā. Aprēķināt līdz kādai temperatūrai sasils reakcijas produkti, ja reakcija tiek realizēta 1350 K temperatūrā standarta spiediena apstākļos.

3. Patiesībā cinka rūda nekad nav tīrs cinka sulfīds, bet satur piemaisījumus. Šoreiz pieņemsim, ka piemaisījumi bija tikai silīcija dioksīds. Pieņemot, ka SiO₂ apdedzināšanas procesā ķīmiskajās reakcijās neiesaistās, aprēķināt minimālo cinka sulfīda saturu rūdā (izteikt masas daļās %), lai 1350 K temperatūrā reakcijā izdalītais siltums spētu sasildīt reakcijas maisījumu līdz 1350 K temperatūrai.

4.dalas uzdevumu atbildes

1.uzdevums

(skat. nākamajā lapā)

2.uzdevums

1. 2,600 kPa
2. Tāds pats kā konteinerī A
3. $998,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
4. 0 mol

3.uzdevums

- 1 The heat given off heats 1 mol of ZnS, 1.5 mol of O₂ and 6 mol of N₂. Therefore:

$$\Delta_r H_{1350}^0 = \int_{298}^T [c_p(\text{ZnS}) + 1.5 c_p(\text{O}_2) + 6 c_p(\text{N}_2)] dT = 293.3(T - 298) = 448\,980 \text{ J mol}^{-1}$$

Thus $T \approx 1830 \text{ K}$, which indicates that the reaction is self-sustaining.

- 2 If n denotes the quantity (in moles) of SiO₂ per mol of ZnS, the heat given off heats 1 mol of ZnS, n mol of SiO₂, 1.5 mol of O₂ and 6 mol of N₂ from 298 to 1350 K:

$$\Delta_r H^0 = \int_{298}^{1350} \sum (n_i \times c_{p(i)}) dT = \int_{298}^{1350} (293.3 + 72.5n) dT$$

Wherefrom: $448\,980 = (293.3 + 72.5n)(1350 - 298)$, so $n = 1.84 \text{ mol}$

- 3 By mass, we have 110.6 g of SiO₂ per 97.5 g of ZnS, or 46.9 g of ZnS per 100 g of mineral. Thus, the minimum tolerated ZnS content in the mineral is 46.9 %.

N_2O_2 veidošanās ātrums	N_2O_2 patērišanas ātrums
$\frac{d[N_2O_2]}{dt} = k_1 [NO]^2$	$-\frac{d[N_2O_2]}{dt} = k_{-1} [N_2O_2] + k_2 [N_2O_2] [H_2]$

Istojot stacionārā stāvoklī, postulāts, pieņem, ka N_2O_2 koncentrācija ir nemainīga. Veidošanās un patērišanas ātrumi ir vienādi.

$$k_1 [NO]^2 = k_{-1} [N_2O_2] + k_2 [N_2O_2] [H_2]$$

$$= (k_{-1} + k_2 [H_2]) [N_2O_2]$$

Tātad: $[N_2O_2] = \frac{k_1 [NO]^2}{k_{-1} + k_2 [H_2]}$

Reakcijas ātrums: $r = k_2 [N_2O_2] [H_2] = k_2 [H_2] \frac{k_1 [NO]^2}{k_{-1} + k_2 [H_2]}$

2.) Pieņēmums: ~~$k_2 [H_2] \gg k_{-1}$~~ $k_2 [H_2] \gg k_{-1}$

Tātad: $r = k_2 [H_2] \frac{k_1 [NO]^2}{k_{-1} + k_2 [H_2]} = k_2 [H_2] \frac{k_1 [NO]^2}{k_2 [H_2]} = k_1 [NO]^2$

3.) Ņem vienus no tabulas datiem, ievieto izteiksmē un izveicina konstantes. Visi dati dod vienādu rezultātu.

$$r = k_1 [NO]^2 \Rightarrow k_1 = \frac{r}{[NO]^2}$$

Ņem 1. tabulas rīki:

$$k_1 = \frac{r}{[NO]^2} = \frac{0.396}{1^2} = \underline{\underline{0.396 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}}}$$

3.) Lieto līdzsvarā konstanti, lai noteiktu k_{-1} .

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \Rightarrow k_{-1} = \frac{k_1}{K} = \frac{0.396}{1.553} = \underline{\underline{0.225 \text{ min}^{-1}}}$$

4.) Pieņēmums: $k_2 [\text{H}_2] \ll k_{-1}$

$$\text{Tātad: } r = k_2 [\text{H}_2] \frac{k_1 [\text{NO}]^2}{k_{-1} + k_2 [\text{H}_2]} \approx k_2 [\text{H}_2] \frac{k_1 [\text{NO}]^2}{k_{-1}} = \underline{\underline{k_2 K [\text{H}_2] [\text{NO}]^2}}$$

5.) Atkal nem vienus no tabulas datiem un kāpinā konstanti. Visi dati dod pareizu rezultātu. Neliela noļaušana pielaujama, ja nem. ar 2. oīli.

$$r = k_2 K [\text{H}_2] [\text{NO}]^2 \Rightarrow k_2 = \frac{r}{K [\text{H}_2] [\text{NO}]^2} = \frac{0.00587}{1.553 \times 0.0025 \times 2^2}$$

$$= \underline{\underline{0.378 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}}}$$

6.) Lieto Arēnīusa vienādojuma atvērto formu:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Zināms, ka $k_2 = 5 \times k_1$, tātad izteiksmi zem logaritma ir vienkārši 5.

$$T_1 = 127^\circ\text{C} = 400.15 \text{ K}$$

$$T_2 = 147^\circ\text{C} = 420.15 \text{ K}$$

$$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\ln(5) = \frac{E_A}{8.314} \left(\frac{1}{400.15} - \frac{1}{420.15} \right) \Rightarrow 1.609 = \frac{E_A}{8.314} \times (0.002499 - 0.002380)$$

$$\Rightarrow 13.377 = E_A \times 0.000119$$

$$\Rightarrow E_A = \frac{13.377}{0.000119} = 112411 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = \underline{\underline{112.41 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}}$$