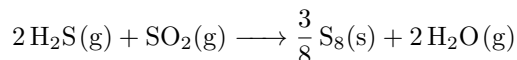


FĪZIKĀLĀ ĶĪMIJA

1. Uzdevums - Termodinamika - 20 punkti

Industriāli sēru iegūst no gāzveida sērūdeņraža, kuru var atrast dabasgāzē. Reakcijā, kurā veidojas sērs SO_2 (veidojas oksidējot H_2S) reaģē ar papildus sērūdeņradi, pēc zemāk rakstītā vienādojuma, šī reakcija tiek saukta par Kļausa reakciju.



- (a) Uzrakstiet gāzes līdzsvara konstantes vienādojumu, K_p , Kļausa reakcijai
(b) Izmantojot formulu:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$$

pierādiet, ka:

$$\ln K_p = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$$

Tika pierādīts, ka līdzsvara konstante mainās ar temperatūru, dati ir pieejami tabulā:

T/°C	120	200	300	400	500
K_p	$1.26 \cdot 10^8$	$4.84 \cdot 10^5$	$4.41 \cdot 10^3$	$1.75 \cdot 10^2$	$1.69 \cdot 10^1$

- (c) Izmantojot datus tabulā un iepriekš pierādīto sakarību, ar grafisko metodi noteikt reakcijas entalpiju un entropiju, pieņemot, ka tie nav atkarīgi no temperatūras. [*Padoms: lai linearizētu grafiku, var zīmēt $\ln K_p$ pret $1/T$*]

Dots galvaniskais elements: $\text{Pt}(\text{s})|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{HCl}(\text{aq}, k)||\text{HCl}(\text{aq}, l)|\text{AgCl}(\text{s}), \text{Ag}(\text{m})$

- (d) Uzrakstīt galvaniskā elementa reducēšanās pusreakcijas un kopējo šūnas vienādojumu.

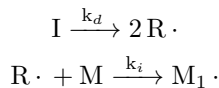
Ja $p(\text{Cl}_2) = 1 \text{ bar}$, $[\text{HCl}]_k = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{HCl}]_l = 10^{-3} \text{ M}$ tad pie 298 K galvaniskā elementa EDS ir $E_{\text{cell}} = -1.1963 \text{ V}$

- (e) Noteikt galvaniskā elementa standartpotenciālu 298K.
(f) Noteikt vai standartapstākļos reakcija notiks dotajā virzienā.

2. Uzdevums - Polimēru kinētika - 20 punkti

Radikāļu polimerizācija sastāv no trīs soļiem, iniciācijas, ķēdes augšanas un ķēdes apraušanās. Lai apskatītu polimerizācijas kinētiku, katrs solis tiek apskatīts atsevišķi.

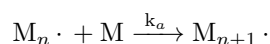
Iniciācija:



kur I ir pirmsinicators kurš sadalās par diviem radikāļiem $R \cdot$, kas reaģē ar monomēru M aizsākot polimerizācijas ķēdi $M_1 \cdot$, kur indekss 1 norāda polimerizācijas pakāpi.

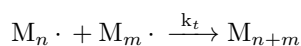
- Pieņemot, ka polimēra sadalīšanās ir reakcijas limitējošais solis, uzrakstīt ātruma izteiksmi $M_1 \cdot$ veidošanai (ķēdes iniciācijas ātrumam r_i), ja tikai daļa f no $R \cdot$ piedalās reakcijā ar M.
- Uzrakstīt izteiksmi kas raksturo iniciatora koncentrāciju $[I]_t$ pēc laika t , ja sākotnējā iniciatora koncentrācija ir $[I]_0$.

Ķēdes augšana:



- Pieņemot, ka ķēdes reaktivitāte nav atkarīga no tās garuma uzrakstīt izteiksmi ķēdes augšanas ātrumam r_a , apzīmējot augošo ķēdi kā P neatkarīgi no tās garuma.

Ķēdes apraušanās:



pieņemot, ka vienīgais ķēdes apraušanās mehānisms ir radikāļu savienošanos.

- Uzrakstīt izteiksmi ķēdes apraušanās ātrumam r_{apr} , apzīmējot augošo ķēdi kā P neatkarīgi no tās garuma.

Lai noteiktu augošās polimēru ķēdes koncentrāciju $[P]$, var izmantot stacionāra stāvokļa postulātu ķēdes iniciācijai un apraušanai.

- Parādīt, ka stacionārajā stāvoklī $[P]_{ss} = \sqrt{\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_{apr}}}$
- Parādīt, ka izteiksme no (c) daļas pārveidojas par $r_a = k_a \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]_0}{k_{apr}}} e^{-\frac{k_d t}{2}} \cdot [M]$

Kā parametrs, kas raksturo reakcijas norisi tiek definēta reakcijas pabeigtības pakāpe $\rho = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$, kur $[M]_0$ ir sākotnējā monomēra koncentrācija.

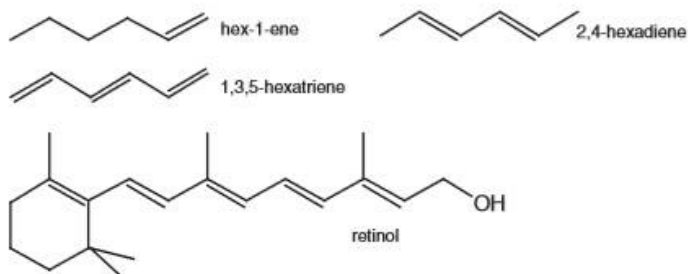
- Noteikt ρ vērtību reakcijas sākumā un gadījumā kad $[M]=0$.
- Pieņemot, ka monomēra patērēšanās ātrums ir vienāds ar ķēdes augšanas ātrumu uzrakstīt izteiksmi reakcijas pabeigtības pakāpei, ja iniciatora koncentrācija ir konstanta.
- Gadījumā kad iniciatora koncentrācija nav konstanta tiek iegūta sakarība $\rho = 1 - e^{-2 \cdot k_a \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot f \cdot [I]_0}{k_d \cdot k_{apr}}} \cdot [1 - e^{-k_d t / 2}]$, noteikt reakcijas pabeigtības pakāpi pēc bezgalīgi ilga laika šādos apstākļos.

3. Uzdevums - Kvantu ķīmija - 20 punkti

Daļiņa viendimensionālajā kastē ir teorētiskais modelis, kurš var palīdzēt saprast elektronu uzvedību konjugētajās sistēmās. Kad tiek uzņemts UV spektrs molekulas absorbē fotonu ar noteiktu viļņa garumu, un elektrons no molekulas HOMO (augstāka aizņemta orbitāle) aiziet uz molekulas LUMO (zemākā brīva orbitāle). Šī enerģijas starpība ir apgriezti proporcionāla viļņa garumam ($\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$).

Šajā uzdevumā tika uzņemti UV spektri piecām molekulām, četrām no tām ir dotas struktūras, bet piektai nav. Jums būs jāaizpilda tabula, lai noskaidrotu šo molekulu īpašības un saprastu, cik labs ir 1D-kastes modelis.

- (a) Molekulas kurām tika uzņemts spektrs dotas zemāk, ierakstiet tabulā cik konjugētu saišu ir katrai molekulai!



- (b) Zinot ka delokalizētai sistēmai enerģijas līmeņu daudzums atbilst π -elektronu daudzumam, ierakstiet tabulā cik enerģijas līmeņu ir katrai molekulai.
- (c) Zinot, ka katrā līmenī ir 2 elektroni, ierakstiet tabulā, kurš līmenis ir HOMO (augstāka aizņemta orbitāle) un kurš ir LUMO (zemākā brīva orbitāle), ņemot vērā, ka elektroni aizpildās saskaņā ar Hunda likumiem - enerģijas līmeņi aizpildas no zemākā uz augstāko.
- (d) Lai noteiktu 'kastes' garumu, var pieņemt, ka visām saitēm konjugētajā sistēmā ir vienāds garums (140 pm), bet tā kā elektroni var 'aizlidot' tālāk par šīm robežām, katrai molekulai var pieskaitīt papildus 150 pm drošības pēc. Piemēram, butadiēnam kastes garums būtu $3 \cdot 140 + 150 = 570$ pm. Aizpildiet tabulu, norādot kastes garumu.
- (e) Ir iespējams arī dabūt teorētisko viļņa garumu zinot molekulas struktūru. Ņemot vērā, ka katram enerģijas līmenim piemīt enerģija:

$$E = \frac{h^2 n^2}{8m_e L^2}$$

kur n ir enerģijas līmeņa kvantu skaitlis (1,2,3...) un L ir kastes garums. Izvediet izteiksmi, enerģijas starpībai starp LUMO un HOMO. Lietojiet n_{HOMO} un n_{LUMO} kā kvantu skaitļus katrai enerģijai.

- (f) Zinot, ka enerģijas starpība ir vienāda arī ar $\Delta E = \frac{hc}{\lambda_{teor}}$ pielīdziniet jūsu dabūto izteiksmi un izvediet formulu teorētiskajam viļņa garumam. Aprēķiniet teorētisko viļņa garumu katrai molekulai un ierakstiet to tabulā.
- (g) Teorētiskais viļņa garums bija aprēķināts pieņemot daļiņu kastē modeli, salīdziniet to ar praktiski iegūto (tabulā λ_{max}) un uzrakstiet, vai daļiņa kastē ir labs modelis šīm sistēmām.
- (h) Uzzīmējot grafiku, kur x-asi ir dubultsaišu skaits un y-asi ir gaismas absorbcija nanometros, var dabūt sakarību $y=15x+194$. Zinot, ka molekula X absorbē visstiprāk pie 482 nm, aprēķiniet dubultsaišu daudzumu šajā molekulā.

