



ATLASES KONTROLDARBS

Vārds, Uzvārds _____

1	2	3	4	5	6	7	8

tabula laborājiem

10.06.2021.

Physical Constants and Equations

Constants

Speed of light in vacuum, $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Planck constant, $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Elementary charge, $e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$

Electron mass, $m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Electric constant (permittivity of vacuum), $\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$

Avogadro constant, $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmann constant, $k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Faraday constant, $F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

Gas constant, $R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Unified atomic mass unit, $u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Standard pressure, $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Atmospheric pressure, $p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$

Zero degree Celsius, $0 \text{ }^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$

Ångström, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$

Picometer, $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$

Electronvolt, $1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$

Part-per-million, $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$

Part-per-billion, $1 \text{ ppb} = 10^{-9}$

Part-per-trillion, $1 \text{ ppt} = 10^{-12}$

pi, $\pi = 3.141592653589793$

The base of the natural logarithm (Euler's number), $e = 2.718281828459045$

Equations

The ideal gas law:

$$PV = nRT$$

, where P is the pressure, V is the volume, n is the amount of substance, T is the absolute temperature of ideal gas.

The first law of thermodynamics:

$$\Delta U = q + w$$

, where ΔU is the change in the internal energy, q is the heat supplied, w is the work done.

Enthalpy H :

$$H = U + PV$$

Entropy based on Boltzmann's principle S :

$$S = k_B \ln W$$

, where W is the number of microstates.

The change of entropy ΔS :

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

, where q_{rev} is the heat for the reversible process.

Gibbs free energy G :

$$G = H - TS$$

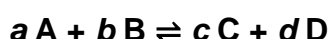
$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -zFE^0$$

, where K is the equilibrium constant, z is the number of electrons, E^0 is the standard electrode potential.

Reaction quotient Q :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

For a reaction



$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

, where $[A]$ is the concentration of A.

Heat change Δq :

$$\Delta q = n c_m \Delta T$$

, where c_m is the temperature-independent molar heat capacity.

Nernst equation for redox reaction:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_{ox}}{C_{red}} \right)$$

, where C_{ox} is the concentration of oxidized substance, C_{red} is the concentration of reduced substance.

Arrhenius equation:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

, where k is the rate constant, A is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy.

$$\exp(x) = e^x$$

Lambert–Beer equation:

$$A = \epsilon lc$$

, where A is the absorbance, ϵ is the molar absorption coefficient, l is the optical path length, c is the concentration of the solution.

Henderson–Hasselbalch equation:

For an equilibrium



, where equilibrium constant is K_a ,

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

Energy of a photon:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

, where ν is the frequency, λ is the wavelength of the light.

The sum of a geometric series:

When $x \neq 1$,

$$\begin{aligned} 1 + x + x^2 + \dots + x^n &= \sum_{i=0}^n x^i \\ &= \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x} \end{aligned}$$

Approximation equation that can be used to solve problems:

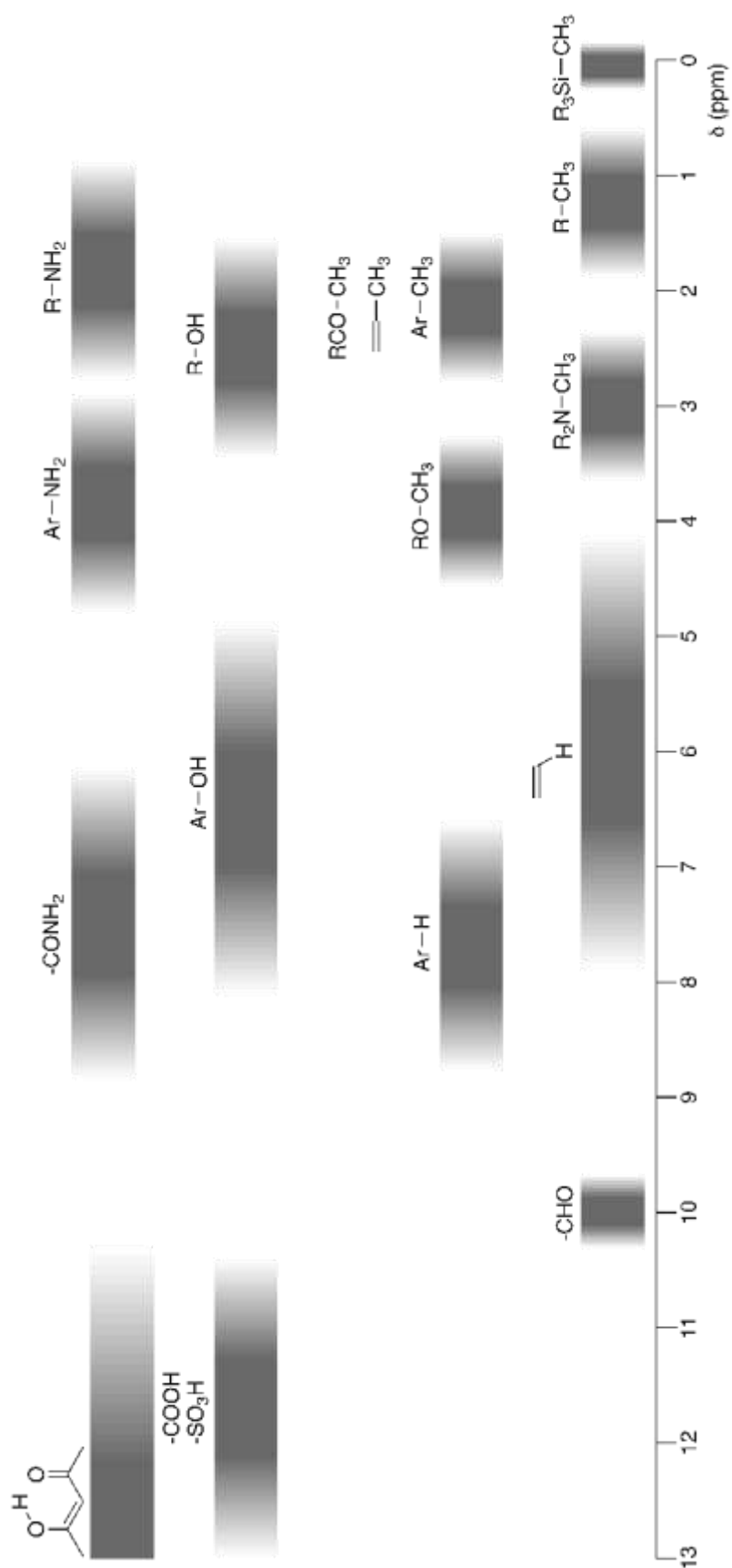
When $x \ll 1$,

$$\frac{1}{1 - x} \sim 1 + x$$

Periodic table

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.00798	2 He Helium 4.002602	Key: atomic number Symbol name atomic weight (in parenthesis for the radioactive element)										18 Ar Argon 39.948					
3 Li Lithium 6.969	4 Be Beryllium 9.012183	5 B Boron 10.814	6 C Carbon 12.0106	7 N Nitrogen 14.0066	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.998403	10 Ne Neon 20.1797	11 Na Sodium 22.989769	12 Mg Magnesium 24.306	13 Al Aluminum 26.981539	14 Si Silicon 28.085	15 P Phosphorus 30.973762	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948		
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955908	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938044	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933194	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.921595	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90584	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90637	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium (99)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Cesium 132.905452	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.94788	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.966569	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98040	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [284]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]
89-103 La-Lu Lanthanoids	89-103 Ac-Lr Actinoids	57 La Lanthanum 138.90547	58 Ce Cerium 140.118	59 Pr Praseodymium 140.90766	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92535	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.93033	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.93422	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.9668	87 Fr Francium [223]
89-103 Ac-Lr Actinoids	89-103 Ac-Lr Actinoids	89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.0377	91 Pa Protactinium 231.03688	92 U Uranium 238.02891	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [251]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]	87 Fr Francium [223]

^1H NMR Chemical Shifts ($\Delta\delta$ for one alkyl group-substitution: ca. +0.4 ppm)



Noteikumi:

- Jūs varat sākt rakstīt, kad tiek dota **Start** komanda.
- Teorētiskās daļas risināšanai atvēlētas 5 astronomiskās stundas.
- Uzdevumu risināšanas laikā komunicēt dalībnieku starpā aizliegts.
- Uzdevumu buklets sastāv no 8 uzdevumiem, kurus var risināt jebkādā secībā.
- Melnrakstam izmantojiet tukšās lapas vai sevis paņemto burtnīcu, melnraksti netiks vērtēti.
- Visiem aprēķinu jautājumiem norādiet ne tikai atbildes, bet arī risināšanas gaitu.
- Vairāku izvēļu jautājumos: ja vēlaties nomainīt atbildi, aizpildiet atbilžu kastītes pilnībā un tad izveidojiet jaunu, tukšu atbilžu kastīti blakus.
- Ja nepieciešams iziet uz tualeti, pacelt roku un paziņojiet to ierakstā pie telpā esošā datora.
- Eksāmena vadītājs paziņos, kad būs palikušas 30 minūtes līdz Stop komandai.

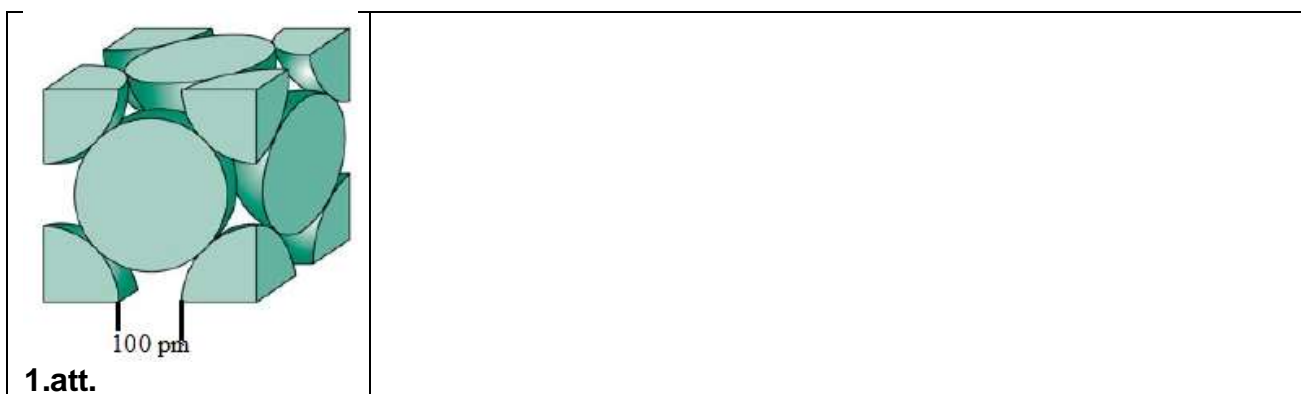
1. uzdevums – Japonijs (14%)

1. uzdevums (14%)	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	8	Summa
	Punkti	4	1	4	2	4	2	6	5	28
	Rezultāts									

Atlases sacensību 1.kartā tika apskatīts iedomāts ķīmiskais elements *japonijs* (iespējamais elementa simbols *Jp*), molmasa 221 g/mol, kas kristalizējas kubiska tilpumcentrējuma (bcc) kristālrežģa veidā, blīvums: 1770 g/cm³.

Tomēr veicot “atkārtotas analīzes” jaunais ķīmiķis konstatēja, ka bija nepareizi noteicis japonija kristālisko struktūru, t.i., japonijs kristalizējas nevis bcc, bet skaldņcentrējuma (fcc) kristāliskā režģa veidā un attālums starp joniem ir nevis 10 pm, bet 100 pm (skat.1.att.).

1. Aprēķināt japonija atoma rādiusu (pm) un blīvumu (g/cm³)!



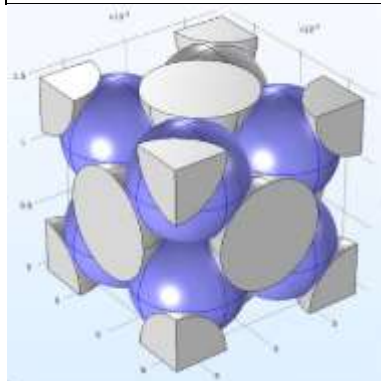
2. Kura no kubiskajām kristāliskajām struktūrām ir ar lielāku blīvumu, ja atomu rādiuss visos gadījumos ir vienāds (apvelciet pareizo atbildi):

Kubiska primitīvā / Kubiska tilpumcentrējuma / Kubiska skaldņcentrējuma

Ķīmisko savienojumu, piemēram, tādu bināro savienojumu kā hlorīdi un oksīdi, veidošanos var apskatīt arī no ģeometriskā skatu punkta, kur lielākie joni, parasti anjoni, veido kubiski blīvākā pakojuma struktūru, bet mazākie joni ievietojas tukšumos starp atomiem. Šādi tukšumi ir divu veidu – lielākie jeb tā sauktie **oktaedriskie** tukšumi ir novietoti uz katras škautes viduspunkta, bet mazākie tukšumi ir ievietoti elementāršūnas katra oktanta viduspunktā. Piemērs binārajam savienojumam, kur pretējās zīmes joni atrodas oktaedriskajos tukšumos ir nātrija hlorīda elementāršūna, kura ir fcc tipa režģis, ko veido hlorīdjoni, bet nātrija joni novietoti oktaedriskajos tukšumos. Piemērs binārajam savienojumam, kur pretējās zīmes joni ir tetraedriskajos tukšumos ir kalcija fluorīda elementāršūna, kura ir fcc tipa režģis, ko veido kalcija joni, bet fluorīdjoni ir novietoti visos tetraedriskajos tukšumos.

Ja atomu izmērs ir pietiekami liels var starp atomiem var ievietoties citu ķīmisko elementu atomi un vienoties nestehiometriskie savienojumi, kuros arī ķīmiskā mijiedarbība starp savienojumu veidojošajiem elementiem ir salīdzinoši vāja.

3. Aprēķināt maksimālo sveša atoma rādiusu, kas var ievietoties japonija struktūrā tetraedriskajā tukšumā (2.att.) nemainot japonija kristāliskā režģa parametru. Vai šādā struktūrā var ievietoties ūdeņraža atoms, kura rādiuss ir 37 pm?



2.att. FCC tipa kristāliskais režģis, kur tetraedriskajos tukšumos novietoti cita ķīmiskā elementa atomi.

Atbilstoši attēlam arī japonija oksīdam ir kalcija fluorīda struktūra (2.att.). Japonija oksīds ir stabilākais japonija savienojums, kurš veidojas japonija reakcijā ar skābekli, ja reakcija notiek Japānā, bet tā ķīmiskā formula līdz galam vēl nav noskaidrota, bet oksīds izceļas ar ārkārtīgi lielu (maksimālo iespējamo) blīvumu. Zināms, ka oksīda jona rādiuss ir 140 pm.

4. Kāda ir iespējamā japonija oksīda formula (apvilkt iespējamo atbildi un pamatot izvēli)

Jp_2O	JpO	Jp_2O_3	JpO_2	Jp_2O_3	JpO_3
---------	-------	-----------	---------	-----------	---------

5. Aprēķināt japonija jona rādiusu un japonija oksīda blīvumu.

$r(Jp \text{ jonam}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ pm}$

bļivums (oksīdam) = _____ g/cm³

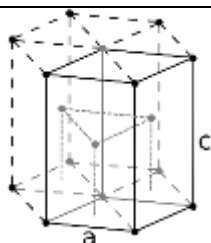
6. Zinot japonija molmasu un to, ka apskatītais japonija oksīds ir stabilākais tā savienojums, kurā ķīmisko elementu periodiskās tabulas pozīcijā būtu jānovieto japonijs, ja šāds elements eksistētu, t.i., kāds būtu japonija **kārtas skaitlis**. Atbildi pamatot.

Z =

Vārds “japonijs” tika piedāvāts, kā iespējamais nosaukums reāli iegūtam elementam **X**, kura eksistence tika apstiprināta 2015. gadā, tomēr šis elements ir ļoti nestabils un tā atomu kodoli strauji sadalās (pussabrukšanas periods stabilākajam izotopam ir aptuveni 10 sekundes), tādēļ arī šī elementa īpašības nav precīzi zināmas.

Ir paredzams, ka elementa atomu rādiuss ir aptuveni 170 pm, bļivums 16 g/cm³ un kristāliskā struktūra ir heksagonāla (3.att.).

7. Aprēķināt elementa **X** relatīvo atommasu un uzrakstīt šī elementa reālo ķīmisko simbolu, ja zināms, ka tā stabilākā oksidēšanās pakāpe ir tāda pati kā iedomātajā “japonija oksīdā.”



3.att. Heksagonālais režģis

$$a=b; c=1.633a$$

$$\alpha=90^\circ, \beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$$

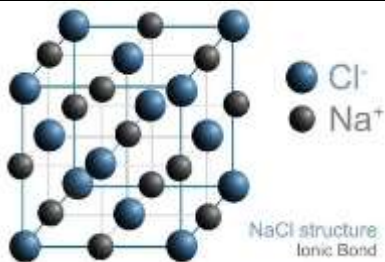
Relatīvā atommasa $A_r =$ _____

Reālais japonijs ir _____ (uzrakstiet elementa simbolu)

Kristāliskās struktūras pētījumi ir bijuši noderīgi ne tikai “iedomātu ķīmisko elementu īpašību aprakstam”, bet arī lai noteiktu Avogadro skaitļa precīzu vērtību. Lai cik dīvaini tas būtu pats

itāļu fiziķis Amadeo Avogadro (1776-1856) tā arī savas dzīves laikā neuzzināja Avogadro skaitļa precīzo vērtību (tuvākā vērtība, ko viņš bija ieguvis ir 5×10^{22}), jo to Avogadro skaitļa vērtību, kuru lietojam mūsdienās noteica pirms aptuveni 100 gadiem.

8. Viena no metodēm Avogadro skaitļa noteikšanai ir kristalogrāfija, jo tika noteikts, ka attālums starp Na^+ un Cl^- jonu centriem NaCl struktūrā (4.att.) ir 2.819×10^{-8} cm un nātrija hlorīda blīvums ir 2.165 g/cm^3 . Izmanojiet dotos datus un aprēķiniet Avogadro skaitļa vērtību, parādiet arī aprēķinu gaitu! Atbildi norādiet ar 4 zīmīgajiem cipariem!



4.att.

2. uzdevums – Šķoņu jidrumi (13%)

2. uzdevums (13%)	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Summa
	Punkti	5	6	4	1	2	1	5	2	3	2	31
	Rezultāts											

Savienojumi, kuros pastāv jonu saites, piemēram, nātrija hlorīds parasti, istabas temperatūrā pastāv cietā agregātstāvoklī. 1914. gadā etilamonija nitrāts tika atklāts kā unikāls sāls, kas istabas temperatūrā pastāv šķidrā agregātstāvoklī. Mūsdienās ir zināmi vairāki tūkstoši jonu šķidrumi un tiek lēsts, ka to skaits var pārsniegt miljonu. Te ir ļoti noderīgi, jo tos var pielietot kā šķīdinātājus ar izcilu elektrovadītspēju, zemu uzliesmojamību, kā arī ķīmisko reakciju selektivitātes uzlabošanai un kontrolei, darbojoties kā katalizatoriem vai pat hirāliem šķīdinātājiem.

Šī uzdevuma pirmajā daļā aplūkosim līdzsvara reakciju $\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ tai noritot gāzveida fāzē vai jonu šķīdumā (inertas gāzes atmosfērā).

Ja reakcija noritēs gāzes fāzē, tad līdzsvara spiediens ūdeņradim p_{H_2} būs 4000 bar, savukārt tas būs tikai 1.41 bar, ja reakcija noritēs jonu šķīdumā (abos gadījumos līdzsvarā ar 38.4 mmol/L skudrskābes, 40°C temperatūrā)

1. Kāda būs reakcijas līdzsvara konstante K_p gāzveida fāzē un kāda jonu šķīdumā?

2. Tomēr veicot reakciju jonu šķīdumā, realitātē līdzsvara oglekļa dioksīda spiediens p_{CO_2} būs mazāks nekā ūdeņradim, jo tas šķīst jonu šķīdumā (šajā gadījumā 1,3-dipropil-2-metilimidazolija formātā) labāk nekā ūdeņradis. Dotajā gadījumā p_{CO_2} ir vienāds ar 1 bar. Kāda būs reakcijas entropijas izmaiņa, ja zināms, ka pirmseksponeciālais faktors (Arēniusa konstante) ir vienāds ar $2.517 \cdot 10^6 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$?

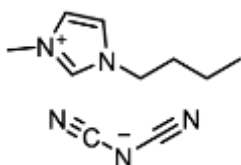
3. Jonu šķidrums priekšrocība dotajā gadījumā, kā jau nojautāt, ir iespēja to izmantot, lai uzglabātu ūdeņradi. Cik liela ir uzglabāšanas efektivitāte jonu šķidrumam, salīdzinot ar ekvivalentu daudzumu gāzveida ūdeņraža ($\rho = 0.09 \text{ g/L}$)?

Par spīti daudzām priekšrocībām, jonu šķidrumiem ir arī savi trūkumi. Viens no tiem ir atsevišķu jonu tieksme oksidēties vai reducēties. Vispārīgi, elektroķīmisko stabilitāti var izteikt kā elektroķīmisko logu (EL). EL ir potenciālu diapazons, kurā katjoni un anjoni netiek reducēti vai oksidēti un, attiecīgi galējās robežas tiek apzīmētas kā katoda (E_K) un anoda (E_A) potenciāli.

4. Parasti ar E_K nosaka katjona _____, bet E_A anjona _____ potenciālus.

5. Aplūkosim jonu šķidrums [Bmim][DCA] (N,N-butilmetilimidazolijs dicitānamīds) elektroķīmisko stabilitāti. Norādiet katod- un anodreakcijas dotajam jonu šķidrumam.

Katodreakcija:



[Bmim][DCA]

Anodreakcija:

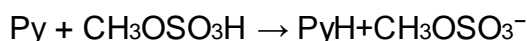
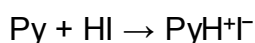
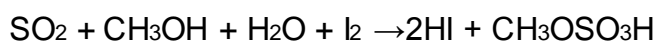
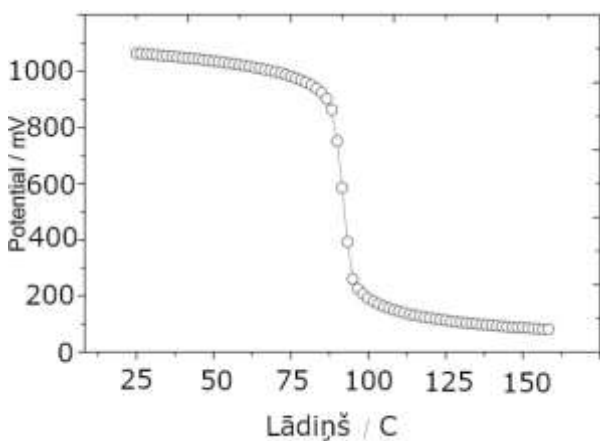
6. Zināms, ka $E_K = +0.08 \text{ V}$ un $E_A = -1.60 \text{ V}$ (ar S.Ū.E. references elektrodu). Cik liels ir jonu šķidrums [Bmim][DCA] elektroķīmiskais logs?

7. Mazais Jānītis, gribēja izmantot kādu hirālu jonu šķidrumu, lai veiktu urāna (IV) jonu katalizētu reakciju. Kolba ar jonu šķidrumu nebija marķēta, tādēļ Mazais Jānītis nespēja atcerēties tā struktūru, tomēr viņš zināja, ka tā molmasa ir 3200 g/mol , bet blīvums 1.2 g/cm^3 . Viņš arī atcerējās, ka, diemžēl, standartapstākļos šim jonu šķidrumam ir ļoti mazs EL ($E_K =$

+0.90 V un $E_A = +0.40$ V), bet $E_{U^{4+}}^0 = -0.52$ V. Kāda būs maksimālā pieļaujamā urāna (IV) jonu koncentrācija reakcijas veikšanai? **Temperatūra 40°C.**

8. Bez elektroķīmiskām pārvērtībām, iespējama arī jonu šķīdumu veidojošo jonu reakcija ar ūdeni, uzrakstiet līdzsvara reakcijas, kas iestājas $[PF_6]^-$ un $[BF_4]^-$ anjoniem, ūdens klātbūtnē

Lai pārliecinātos, ka jonu šķīdums nesatur ūdeni, vai arī, lai noteiktu tā saturu, izmanto Karla Fišera titrēšanu. Karla Fišera titrēšanā tiek izmantota joda, pīridīna, metanola un sēra dioksīda maisījums. Ūdens klātbūtnē norit sekojošās reakcijas:



Praktiski, bieži tiek izmantota kulometriska Fišera titrēšana, kur viens no reaģentiem – jods tiek elektroķīmiski ģenerēts no jodīdiona. Reakcijas beigu punkts tiek noteikts potenciometriski.

9. Lai noteiktu ūdens saturu kādā jonu šķīdumā X, mazais Jānītis paņēma 200.00 mg jonu šķīduma un tam veicat potenciometrisku Fišera titrēšanu, kā rezultātā ieguva zemāk redzamo grafiku. Kāds ir ūdens saturs paraugā (izteikts masas procentos)?

Vārds, Uzvārds _____

10. Pirms potenciometriski titrēt šķidrumu, Mazajam Jānītim vajadzēja noskaidrot tā E_K un E_A . Kādiem tiem vajadzētu būt, lai varētu droši veikt šo titrēšanu?

3. uzdevums – Lielais blīkšķis (11%)

3. uzdevums (11%)	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Summa
	Punkti	2	4	3	2	2	5	2	2	5	27
	Rezultāts										

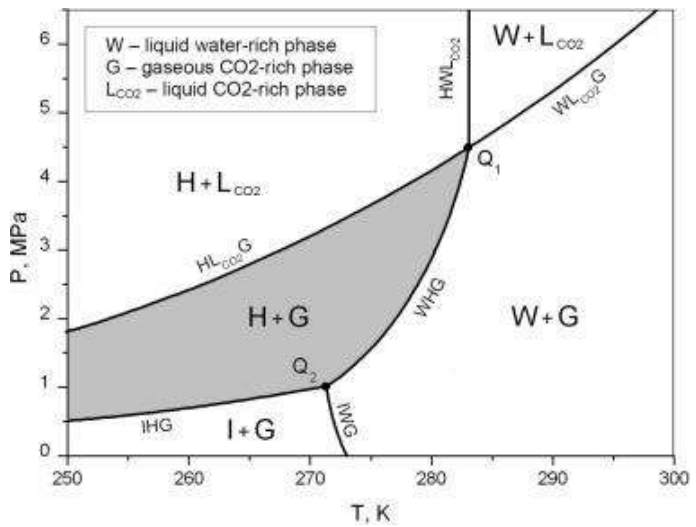
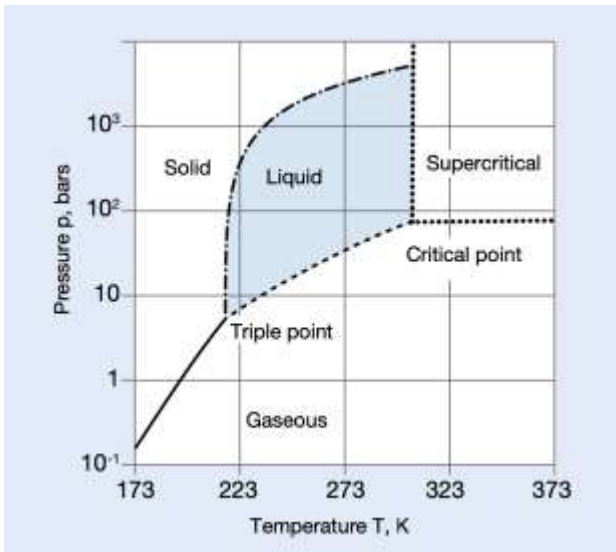
Mazais Jānītis internetā redzēja foršu video.

Tajā 2 L kāda dzēriena (kas ļoti garšo vienam no atlases organizatoriem) pudelē tika ievietots sausais ledus un pa virsu tika uzliets silts ūdens, tad pudele tika aizskrūvēta un aizmesta prom no eksperimenta veicēja.

1. Mazais Jānītis nolēma atkārtot redzēto eksperimentu. Zinot, ka 2L plastmasas pudele var izturēt līdz pat aptuveni 1000 kPa spiedienam, kāda būs minimālā nepieciešamā sausā ledus masa, lai, pielejot 1L silta ūdens varētu novērot sprādzienu? Pieņemiet, ka $T=25^{\circ}\text{C}$ un pudeles tilpums nemainās.

2. Veicot eksperimentu ir svarīgi izmantot siltu ūdeni. Mazais Jānītis par to nebija padomājis, kā rezultātā sākās ūdens sasaldšana. Zinot, ka ledus kušanas entalpija ir 6.01 kJ/mol, sausā ledus sublimācijas entalpija ir 25.00 kJ/mol, un gāzveida CO_2 siltumietilpība ir 34.0 J/(mol*K), aprēķiniet cik liela daļa ūdens sasals, ja 2 L plastmasas pudelē ievietos 20 g sausā ledus (-78°C , sublim. temp. ir tikpat) un 1 l auksta (0°C) ūdens. Pagaidām pieņemiet, ka notiek pilnīga siltumapmaiņa un termodinamiskie lielumi nav atkarīgi no temperatūras un spiediena un ūdens blīvums ir 1 g/ml.

3. Tomēr veicot aprēķinus pēc iepriekšējās metodikas netiek ne tikai ņemtas vērā siltumkapacitāšu un entalpiju atkarības no temperatūras un spiediena, bet arī fāžu līdzsvari.



Pēc CO₂ fāžu diagrammas (a) būtu jānorit tikai sublimācijai, tomēr ūdenī pastāv fāžu diagramma (b), kas parāda, ka ir iespējama hidrāta veidošanās.

Pēc dotās fāžu diagrammas (b) nosakiet cik daudz hidrāta veidosies brīvi izvēlētā momentā 2. jautājuma apstākļos.

Diagrammas skaidrojumi: W-ūdens šķidrā fāzē, I-ūdens cietā fāzē, L-CO₂ gāzveida fāzē, H-CO₂ hidrāts cietā fāzē, G - CO₂ gāzveida fāzē.

4. Vēl viens fenomens, kas nav ņemts vērā ir CO₂ šķīdība ūdenī. Kā izmainās šķīdība palielinoties temperatūrai un kā palielinoties spiedienam?

5. Aplūkosim gadījumu, kad mums 2L pudelē ir sausais ledus 1 litrā ūdens 25°C temperatūrā un spiediens ir uzkāpis līdz 1000 kPa. Dotajā gadījumā Henrī konstante ir $6.2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}$. Cik daudz CO₂ būs izšķīdis ūdenī? (Varat pieņemt, ka $p_{\text{CO}_2} \gg p_{\text{H}_2\text{O}}$)

6. Kāds būs šķīduma pH iepriekšējā jautājumā dotajam šķīdumam?. $pK_{a1}=6.35$; $pK_{a2}=10.23$; $[H_2CO_3]=0$

7. Zinot visu teoriju, kas nepieciešama šim eksperimentam, Mazais Jānītis kārtīgi sagatavojās un beidzot veica eksperimentu, tomēr blīkšķa vietā, kad spiediens pudelē sasniedza precīzi 1.013 MPa izveidojās caurums, pa kuru CO₂ pameta pudeli. Kāda ir entropijas izmaiņa dotajam procesam, ja ārā barometrs uzrādīja 760 mmHg?

8. Mazajam Jānītis bija redzējis internetā, ka pudeles ar sauso ledu iegremdē baseinā, lai iefilmētu īpaši skaistas eksplozijas. Mazajam Jānītim nebija piekļuves baseinam, tādēļ viņš nolēma iefilmēt to vannā, kas pildīta ar freoniem.

Freonu piesātināta tvaika spiediena atkarību no temperatūras izsaka vienādojums $\lg P(N/m^2) = 34,5 - 2406,1/T - 9,26 \cdot \lg T + 0,0037 \cdot T$. Izrēķiniet piesātināta tvaika spiedienu freonam mazā Jānīša vannasistabā pie 298 K.

Vārds, Uzvārds _____

9. Kāda būs entropijas izmaiņa iztvaikojot 10 moliem freonu pie 298 K?

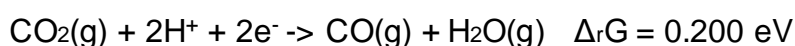
4. uzdevums – CO₂ elektroķīmiska reducēšana (13%)

4. uzdevums (13%)	Jautājums	1	2	3	4	5	Summa
	Punkti	2	6	1	3	1	13
	Rezultāts						

Bismuta savienojumi var tik izmantoti elektroķīmiskai CO₂ reducēšanai. Kā iespējamie reducēšanas produkti var veidoties skudrskābe (HCOOH) vai oglekļa monoksīds (CO). Lai salīdzinātu dažādus bismuta materiālus un eksperimentāli novēroto selektivitāti, tika veikti datorķīmijas aprēķini.

Uzdevumā vienkāršības pēc kā enerģijas mērvienības tiks izmantoti eV, lai salīdzinātu ar vairāk lietotām enerģijas vienībām eksistē sakarība, ka 1 eV = 96.487 kJ·mol⁻¹. Uzdevuma risināšanas gaitā iesakāms aprēķinus veikt ar eV un nepārvērst uz kJ·mol⁻¹.

Uzdevumā izmantotās reakcijas un to enerģijas:



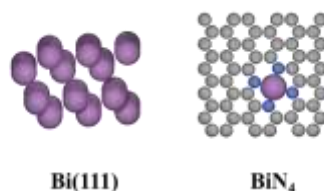
Sākumā apskatīsim enerģijas dotajām gāzes fāzes molekulām. Ar datoraprēķinu palīdzību tika noteiktas absolūtās enerģijas CO₂(g), H₂O(g) un H₂(g) molekulām, kas apkopotas 1. tabulā.

Molekula	Enerģija / eV
CO ₂ (g)	-23.052
H ₂ O(g)	-14.191
H ₂ (g)	-6.775

1. Tabula, enerģijas gāzes fāzes molekulām

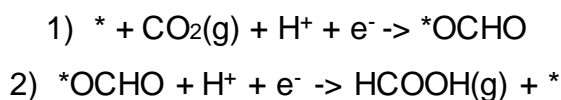
1. Izmantojot doto informāciju izrēķiniet enerģiju CO(g) un HCOOH(g) molekulām.

Tālāk salīdzināsim CO un HCOOH veidošanās reaktivitāti uz divām dažādām bismuta virsmām, bismuta metāla (111) virsmas un carbonizēta bismuta (BiN₄), kā parādīts 1. attēlā.

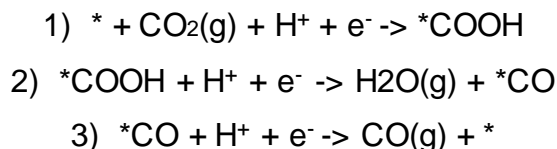


1. Attēls, bismuta virsmas

Lai noteiktu HCOOH veidošanos, tika pieņemts, ka reakcija notiek divās stadijās. Pirmajā stadijā CO₂ molekula elektroķīmiski adsorbējas uz virsmas ar abiem skābekļiem, un otrajā stadijā absorbētā molekula tiek reducēta par HCOOH. To var aprakstīt sekojošie vienādojumi, kur ar * tiek norādīta metāla virsma:



Turpretīm CO veidošanos mēs varam aprakstīt ar trīs stadijām. Pirmajā stadijā CO₂ molekula elektroķīmiski adsorbējas uz virsmas ar oglekļa atomu, otrajā stadijā absorbētā molekula tiek reducēta par CO (papildus izdalot H₂O), kas paliek uz virsmas, un trešajā stadijā notiek CO desorbcija. To apraksta sekojošie vienādojumi, kur ar * tiek norādīta metāla virsma:

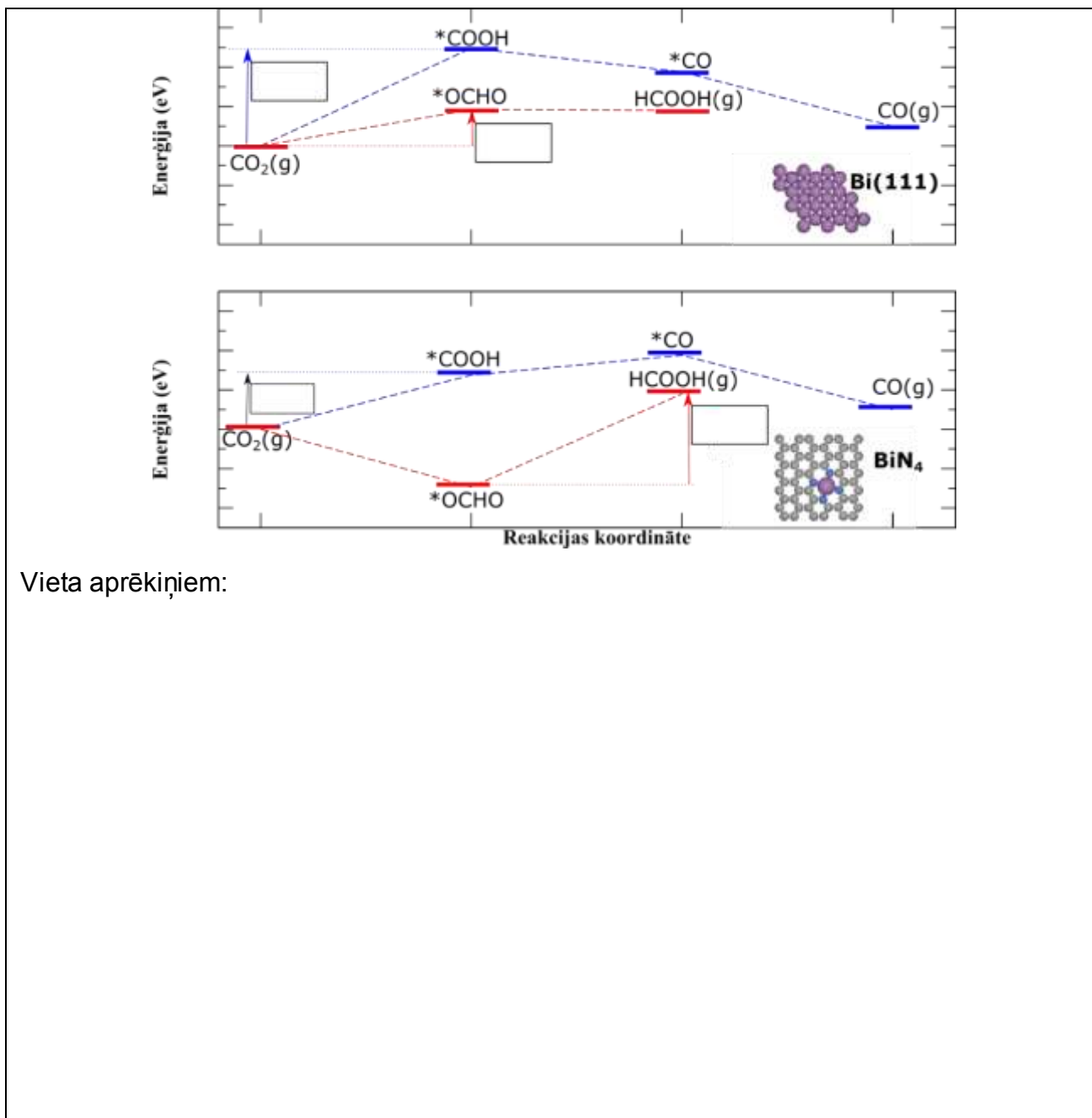


Ar datoraprēķiniem tika iegūtas enerģijas katrai daļiņai reakcijā, kas ir apkopotas 2. tabulā.

Bi(111) virsmas	Enerģija / eV	BiN ₄ virsmas	Enerģija / eV
*	-168.094	*	-523.840
*COOH	-193.540	*COOH	-549.730
*OCHO	-194.166	*OCHO	-550.867
*CO	-182.978	*CO	-538.725

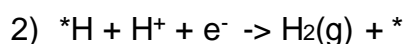
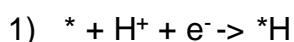
2. Tabula, izrēķinātās enerģijas Bi(111) un BiN₄ virsām dažādām absorbētām molekulām

2. Izmantojot doto informāciju, aizpildiet tukšos taisnstūrus ar reakcijas barjeru enerģijām. Parādiet aprēķinu gaitu.



3. Izmantojot iegūtos rezultātus izskaidrojiet sagaidāmo selektivitāti attiecībā pret HCOOH un CO veidošanos.

Kā iespējams traucēklis CO un HCOOH veidošanās reakcijām ir ūdenraža veidošanās reakcija. Lai noteiktu šīs blakus reakcijas ietekmi mēs varam izrēķināt enerģijas bareju arī šai reakcijai. Šajā gadījumā reakcijas stadijas apraksta sekojošie vienādojumi:



Izrēķinātās enerģijas *H virsmām Bi(111) un BiN₄ attiecīgi ir -170.295 un -526.542 eV

4. Nosakiet reakcijas barjeras *H veidošanai uz Bi(111) un BiN₄ virsmām, un salīdziniet iegūtos rezultātus ar 1.3 punktā iegūtajiem rezultātiem.

2. Tabulā dotās enerģijas iekļauj arī labojumus no nulles punkta enerģijas (ZPE). Šajā gadījumā tika pieņemts, ka šim labojumam tiek izmantotas tikai svārstības no adsorbētās molekulas, nevis visas virsmas. Kā piemēru izmantosiem Bi(111) virsmu uz kuras ir absorbējusies CO molekula. Šajā gadījumā tika izrēķināts svārstību frekvences CO molekulai, kas ir apkopotas 3. tabulā.

meV	cm ⁻¹
26.2	211.1
29.6	238.7
32.2	259.4
35.2	284.2
39.8	321.3
264.9	2136.6

5. Tabula, svārstību frekvences CO molekulai uz Bi(111) virsmas

Katra vibrācija palielina enerģiju par $\Delta E_i = \frac{1}{2} \tilde{\nu}_i$, kur $\tilde{\nu}_i$ ir svārstības frekvence.

5. Izrēķiniet vērtību nulles punkta enerģijas labojumam CO molekulai uz Bi(111) virsmas.

Vārds, Uzvārds _____

5. uzdevums – Kinētika (10%)

5. uzdevums (10%)	Jautājums	1	2	3	4	Summa
	Punkti	4	3	1	2	10
	Rezultāts					

Kinētiskos mērījumus var izmantot radioaktīvās datēšanas metodē. Šajā uzdevumā noteiksim vecumu akmenim no mēness, kas tika iegūts Apollo 16 misijas laikā. Akmenī tika atklāti divi minerāli, un katram tika noteikta izotopu attiecība kā parādīts 1. tabulā.

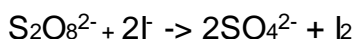
Minerāls	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
A	0.004	0.699
B	0.180	0.709

1. Tabula, radioaktīvo iežu sadalījums mēness akmens paraugā

Zināms, ka sākotnējā attiecība $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ir vienāda abos minerālos A un B, un papildus ^{87}Sr laika gaitā rodas no $^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr} + \beta$ kodolsabrukšanas, kuras pusperiods ir $4.8 \cdot 10^{10}$ gadi.

1. Nosakiet akmens vecumu, izmantojot dotos datus, pieņemot, ka ^{87}Sr un ^{86}Sr ir stabili izotopi.

Nākamajā uzdevuma daļā apskatīsim $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ reakciju ar I_2 .



Lai noteiktu kinētiskos parametrus šai reakcijai tika veikti eksperimenti ar dažādām sākotnējām koncentrācijām. Iegūtie rezultāti tika apkopoti 2. tabulā.

$c_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ [mol dm ⁻³]	$c_0(\text{I}^-)$ [mol dm ⁻³]	r_0 [10 ⁻⁸ mol dm ⁻³ ·s ⁻¹]
0.0001	0.010	1.1
0.0002	0.010	2.2
0.0002	0.005	1.1

2. Tabula, reakcijas ātrums pie dažādām sākotnējām koncentrācijām, 25°C

2. Nosakiet reakcijas pakāpes attiecībā pret S₂O₈²⁻ un I⁻, un kopējo reakcijas pakāpi.

3. Nosakiet reakcijas ātruma konstanti.

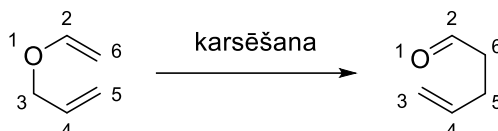
Reakcijas aktivācijas enerģija ir 42 kJ·mol⁻¹.

4. Nosakiet pie kādas temperatūras reakcija jāveic lai novērotu 10x lielāku reakcijas ātruma konstanti.

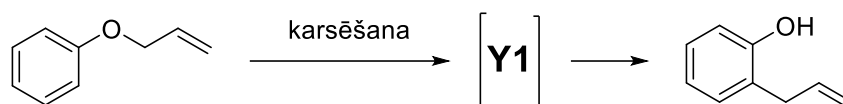
6. uzdevums – Vienkārša organika (14%)

6. uzdevums (14%)	Jautājums	1	2	3	4	Kopā
	Punkti	8	12	2	3	25
	Rezultāts					

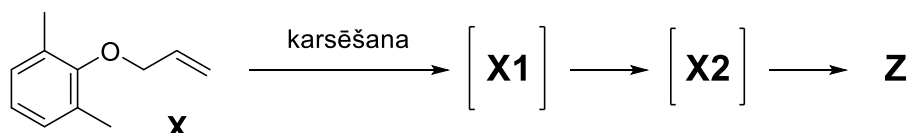
Klaizena pārgrupēšanās ir [3,3]-sigmatropā pārgrupēšanās reakcija, kurā allil vinil ēteris tiek termiski pārveidots par nepiesātinātu karbonilsavienojumu (sk. att. zemāk).



Arī ar aromātiskiem savienojumiem var notikt šī pati reakcija, taču šajā gadījumā vinil fragments ir aromātiskās sistēmas sastāvdaļa. Vēl viena atšķirība starp alifātisko un aromātisko Klaizena pārgrupēšanos ir papildu pārvērtība.



Ņemot vērā augstāk esošo shēmu, varam iedomāties, ka Klaizena pārgrupēšanās aromātiskā sistēmā ir fenola "alkilēšana caur C". Interessants gadījums ir situācija ar di-orto aizvietotu savienojumu **X**. Tas piedalās Klaizena pārgrupēšanas modifikācijā, ko sauc par "para-Klaizenu" jeb tandēma Klaizena-Koupa pārgrupēšanos. Karsējot savienojumu **X**, tas secīgi pārgrupējas uz veido savienojumu **Z**. Savienojuma **Z** ¹H KMR atšifrējums doti zemāk.



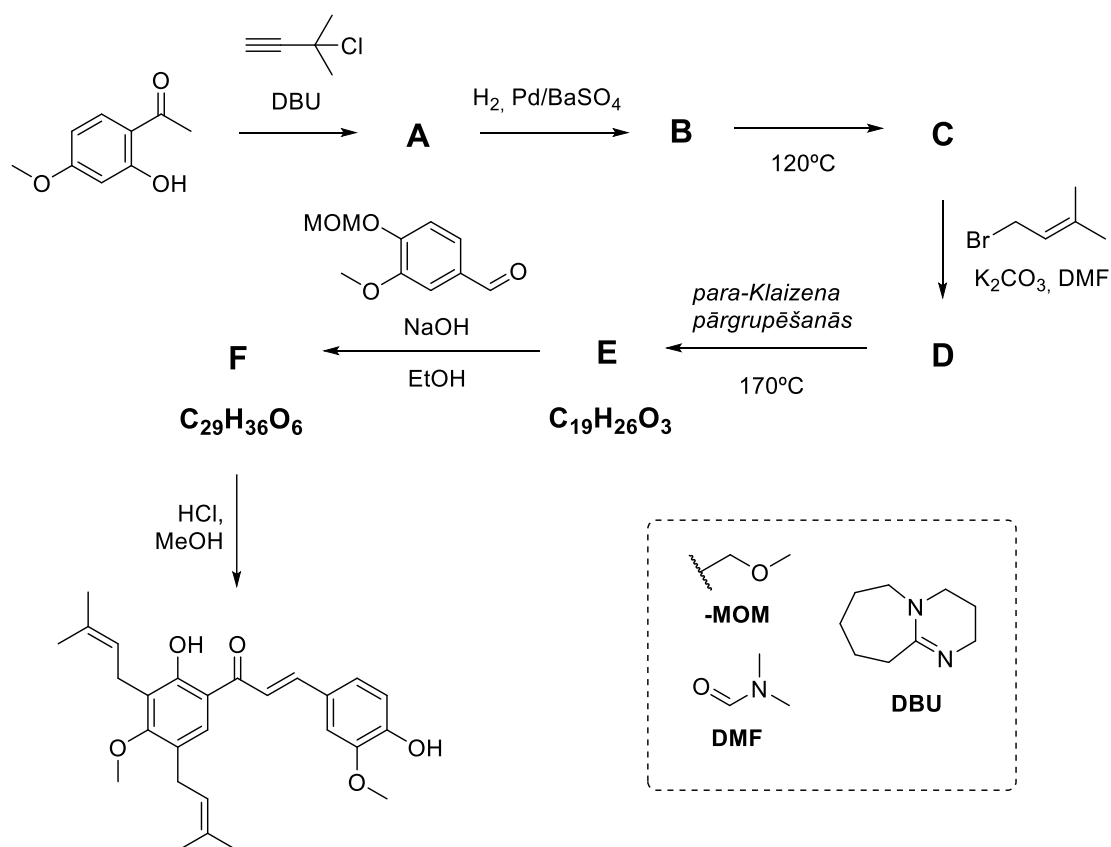
Z ¹H KMR (CDCl₃): 6.85 (s, 2H), 6.05 – 6.00 (m, 1H), 5.15 – 5.00 (m, 2H), 4.55 (plats s, 1H), 3.30 (d, 2H, *J* = 7.0 Hz), 2.25 (s, 6H).

1. Nosaki starsavienojumu **Y1**, **X1** un **X2**, kā arī produkta **Z** struktūras.

Y1	X1
-----------	-----------

X2**Z**

Šī para-Klaizena reakcija tika izmantota dažādu jaunu dabasvielu analoģu sintēzēs, kuri uzrāda pretvēža aktivitāti mikromolārā līmenī. Viena šāda analoģa sintēze parādīta shēmā zemāk:



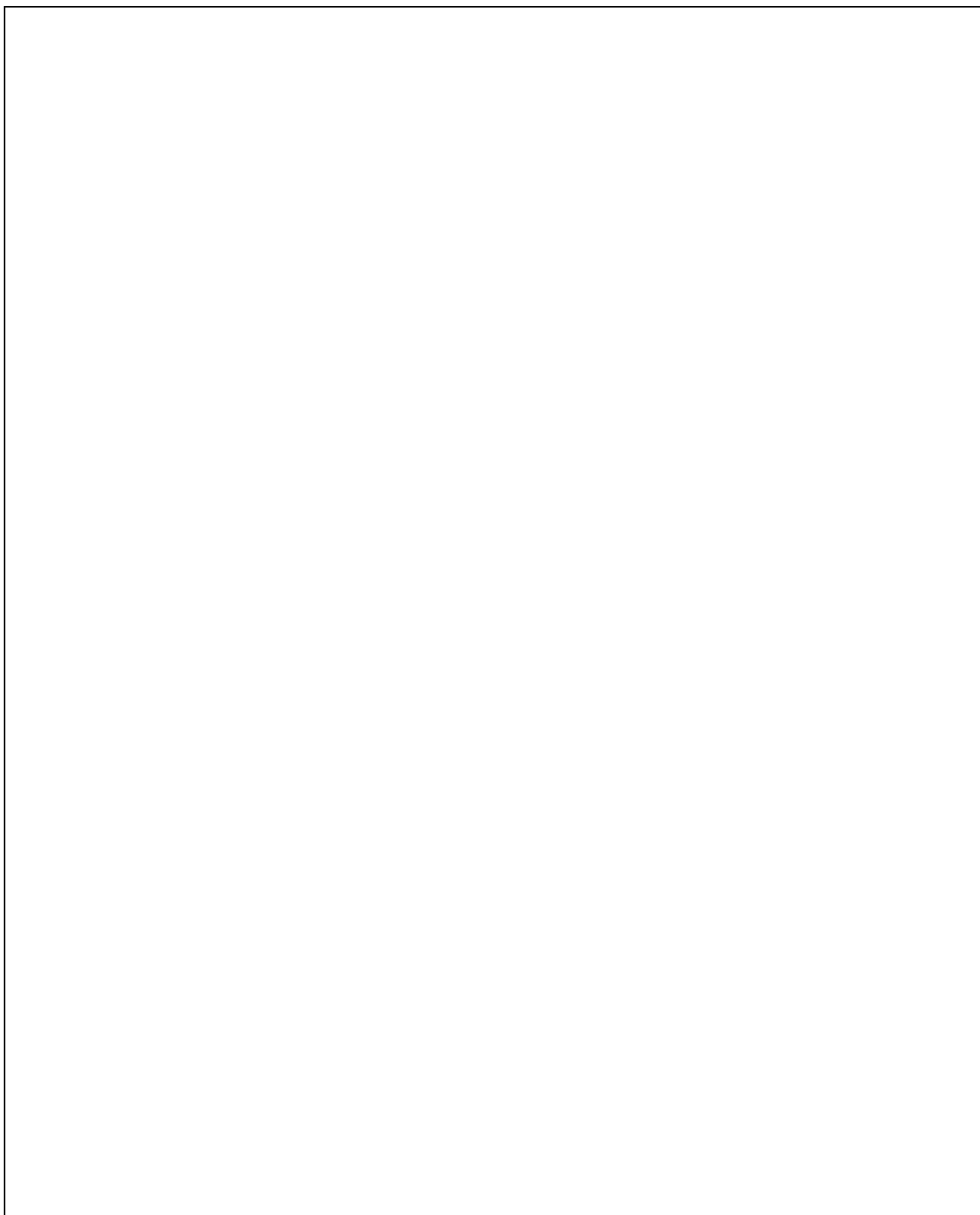
2. Nosaki savienojumu **A** – **F** struktūras.

A	B
C	D
E	F

3. Kādēļ reakcijā **A** \rightarrow **B** lieto Pd/BaSO₄ nevis Pd/C, Pd(OH)₂/C vai PtO₂?

--

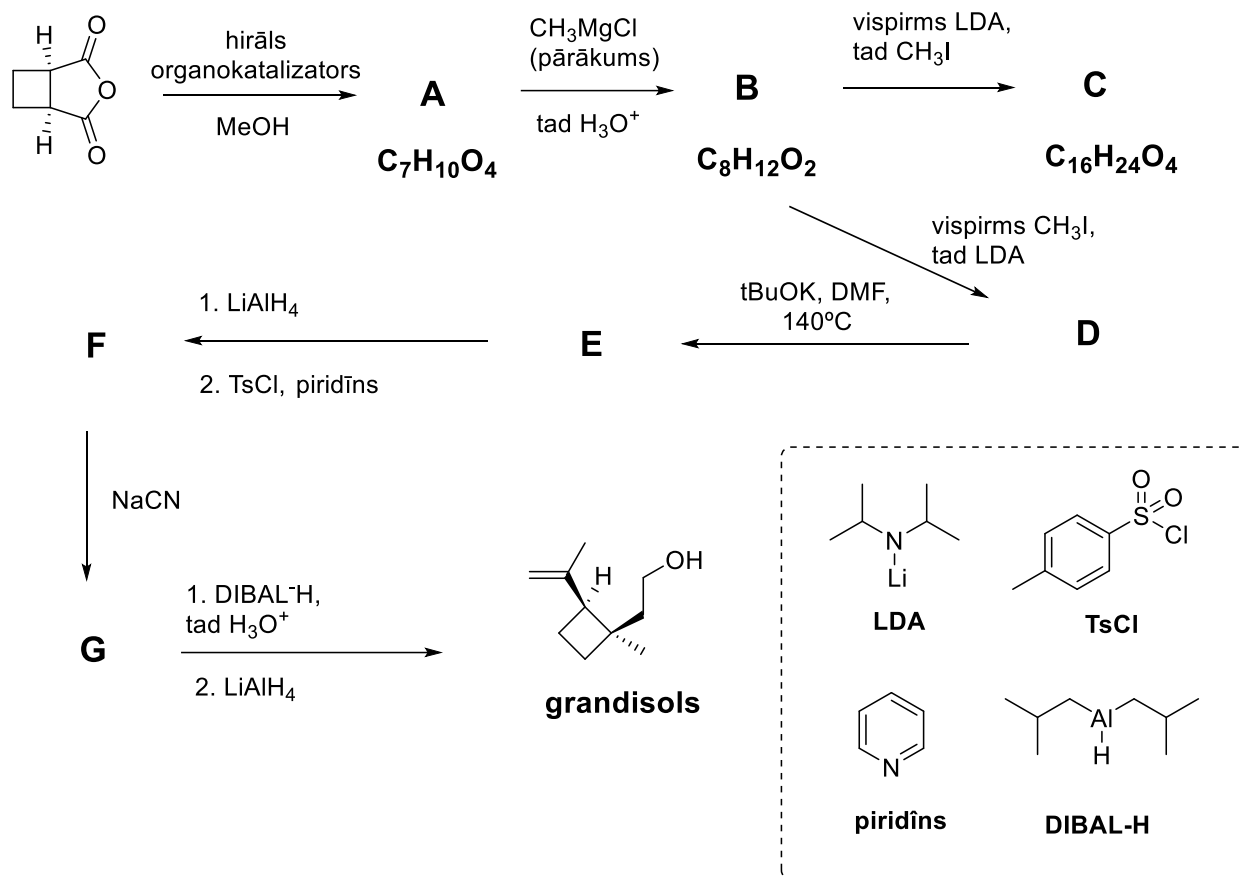
4. Uzzīmē reakcijas $F \rightarrow$ Produkts mehānismu, nesvarīgās daļas apzīmējot ar R.



7. uzdevums – Grandioza sintēze (14%)

7. uzdevums (14%)	Jautājums	1	2	3	4	Summa
	Punkti	21	3	2	3	29
	Rezultāts					

Desimetrizācijas reakcijas ir simetrisku izejvielu modifikācijas reakcijas, kurās bieži no racēmiskas vai nehirālas izejvielas iegūst enantiotīru produktu. Benjamins Lists ar kolēģiem demonstrēja vienu šādu organokatalizatora virzītu reakciju un šīs reakcijas pielietojumu dabasvielas – grandisols totālajā sintēzē.



1. Piedāvāriet shēmā attēloto savienojumu **A-G** struktūras, skaidri norādot stereoķīmiju.

A	B
----------	----------

C	D
E	F
G	<i>Tukša vieta</i>

2. Kāpēc, mainot reaģentu pievienošanas secību (LDA, CH₃I), iegūst divus atšķirīgus produktus?

3. Savienojuma **A** sintēzē, enantiomēru attiecība bija 95:5. Zinot, ka iegūtā maisījuma optiskā griešana bija +26,4°, nosaki, kāda ir tīra enantiomēra optiskās griešanas vērtība (tā, kurš veidojas pārākumā).

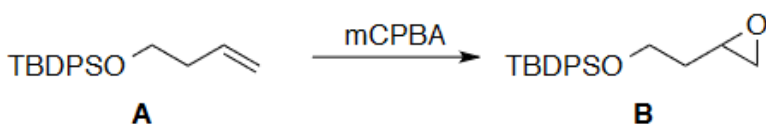
4. Piedāvāji citus apstākļus, kādos veikt pārvērtību **G** → **grandisols**.

Vārds, Uzvārds _____

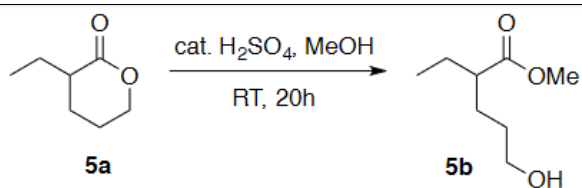
8. uzdevums – Skolēnu mīļākais uzdevums (11%)

8. uzdevums (11%)	Jautājums	1	2	3	4	5	6	Summa
	Punkti	3	3	4	3	3	4	20
	Rezultāts							

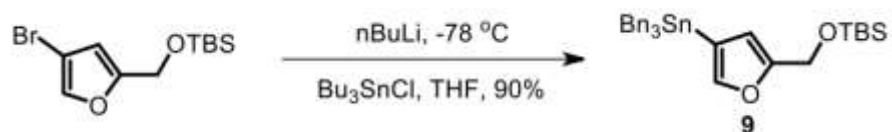
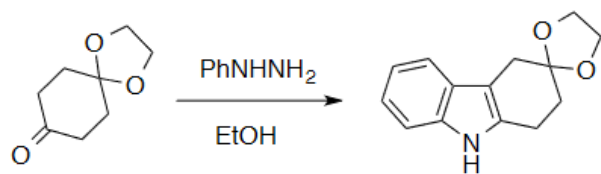
Uzzīmē norādītajām reakcijām to mehānismus. Ja nepieciešams, lieto apzīmējumus, taču malā norādi to nozīmi.



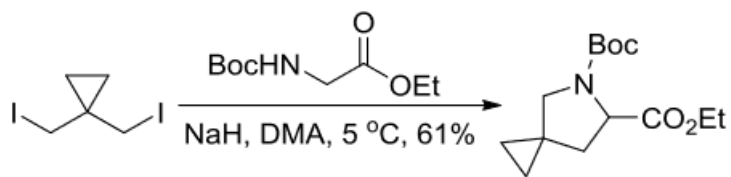
mCPBA – meta-hlorperoksibenzoskābe, TBDPS – tert-Butildifenilsilil



RT – istabas temperatūra



THF – šķīdinātājs (tetrahidrofurāns), TBS – tert-butildimetilsilil



DMA – šķīdinātājs (dimetilacetamīds), Boc - -CO₂tBu

