

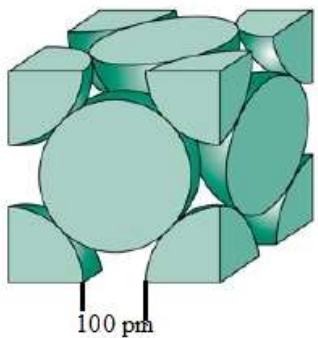
1. uzdevums – Japonijs (14%)

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)!



100 pm

Atomi sasaras uz kuba šķautnes diagonāls (FCC režģim)
Diagonāle = $a \cdot \text{SQRT}(2) = 4R$
 $a = 2R + 100$
 $(2R + 100) \cdot \text{SQRT}(2) = 4R$
 $R = 121 \text{ pm}$
 $a = 341 \text{ pm}$

$Z = 1/8 \cdot 8 + 1/2 \cdot 6 = 4$
blīvums = $(4 \cdot M / N_A) / V = 36.9 \text{ g/cm}^3$

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 šķautnes 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?

Tetraedriskajā tukšumā var ievietoties atoms, kura rādiuss maksimums ir $(\sqrt{3/2}-1) \cdot R = 0.225 \cdot 121 = 27 \text{ pm} < 37 \text{ pm}$, tātad ūdeņraža atomi, nemainot japonija struktūru, tur nevar ievietoties

Relationship b/w radius of tetrahedral void (r) and radius of atom (R)

$$AD = \sqrt{3}a$$

$$AC = \sqrt{2}a$$

Td void is present as the centre of diagonal AD.



$$\begin{aligned} \text{So, } R+r &= \frac{AD}{2} \\ \text{or } 2R+2r &= AD \\ R+r &= \frac{\sqrt{3}a}{2} \quad \text{--- (i)} \end{aligned} \quad \left| \begin{aligned} AC &= \sqrt{2}a \\ 2R &= \sqrt{2}a \\ R &= \frac{a}{\sqrt{2}} \quad \text{--- (ii)} \end{aligned} \right.$$

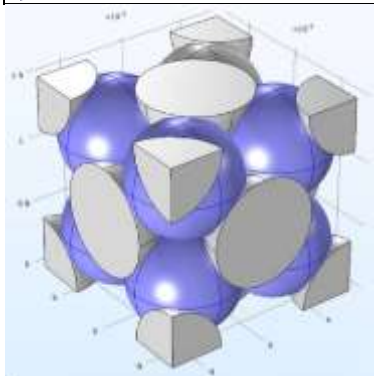
Dividing eq (i) by eq (ii), we get

$$\frac{R+r}{R} = \frac{\sqrt{3}a \times \sqrt{2}}{2 \times a} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$$

$$1 + \frac{r}{R} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \Rightarrow \frac{r}{R} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = \frac{\sqrt{3}-\sqrt{2}}{\sqrt{2}} = \frac{1.732-1.414}{1.414} = 0.225$$

$$r = 0.225R$$

Thus, for an atom to occupy a tetrahedral void, its radius must be 0.225 times the radius of the sphere.



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

No kristāliskās struktūras redzams, ka jonu attiecība ir 2:1.

Nemot vērā, ka oksīda joni ir lielāki par japonija joniem (japonijs veido katjonu, jo savienojums nevar sastāvēt tikai no diviem anjoniem), kuri ir vēl mazāki par japonija atomiem. $R(\text{Jp}^{x+}) < R(\text{Jp}) < R(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$

5. Aprēķināt japonija jona rādiusu un japonija oksīda blīvumu.

Ja japonija oksīdam ir maksimālais iespējamais blīvums un 2.att. redzamā struktūra, tad japonija joni ieņem visus tetraedriskos tukšumus un to maksimālais diametrs ir:

$$0.225 \cdot 140 = 31.5 \text{ pm}$$

$$r(\text{Jp jonom}) = \underline{\underline{31.5}} \text{ pm}$$

skat. risinājumu 3.punktā

$$a = \text{SQRT}(2) \cdot R = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$Z = 4$$

$$M = 2 \cdot 221 + 16 = 458 \text{ g/mol}$$

$$\text{Blīvums} = (4 \cdot 458 / N_A) / a^3 = 392 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{blīvums (oksīdam)} = \underline{\underline{392}} \text{ g/cm}^3$$

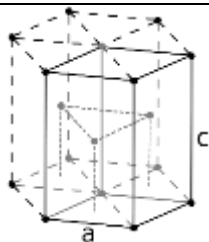
6. Zinot japonija molmasu un to, ka apskatītais japonija oksīds ir stabilākais tā savienojums, kurā ķīmisko elementu periodiskās tabulas pozīcijā būtu jānovieto japonijs, ja šāds elements eksistētu, t.i., kāds būtu japonija kārtas skaitlis. Atbildi pamatot.

$Z = 87$, t.i., iedomātais elements būtu novietojams Fr (francija) vietā, jo tā stabilākā oksidēšanās pakāpe ir +1 un molmasa aptuveni atbilst attiecīgā elementa molmasai.

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, blīvums 16 g/cm^3 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

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

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

Attēlā redzama heksagonālā elementāršūna, kurā ir 6 elementārobjekti, apskatot ar nepārtrauktām līnijām iekrāsoto elementāršūnas trešdaļu – tajā ir $6/3 = 2$ elementārobjekti $Z' = 2$

Atomi visciešāk ir uz šķaitnes a , kur $a = 2R = 2 \cdot 170 = 340$ pm
divu atomu masa ir:

$$m = \rho \cdot V = 16 \cdot V$$

$$V = a^2 \cdot c \cdot \sin(60^\circ) = a^3 \cdot 1.633 \cdot \sin(60^\circ) = 5.56 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$m = 16 \cdot 5.56 \cdot 10^{-23} = 8.9 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

$$M_r = (m/2) \cdot N_A = 268 \text{ (bez mērvienībām)}$$

Šāda molmasa atbilst 105. ķīmiskajam elementam dubnijam.

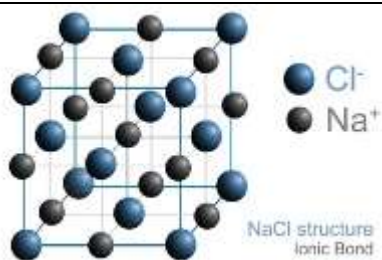
Reālais “japonijs” gan ir 113. ķīmiskais elements – nihonijs (atšķirības ar molmasām, tādēļ, ka arī šī elementa īpašības ir tikai teorētiski paredzētas). **Par pareizu atbildi tiek uzskatīts jebkurš elements no $Z = \{105, \dots, 113\}$.**

Relatīvā atommasa $A_r = \underline{268}$

Reālais japonijs ir Nh (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.**

In the rock-salt structure one finds a face-centered cubic array of anions and the same array of cations. The two arrays interpenetrate each other. A unit cell contains 4 anions (8 centered at the apexes are each shared by 8 unit cells thus giving 1 anion, and 6 positioned at the face centers are each shared by 2 unit cells giving 3 anions). A unit cell also contains 4 cations.

Length of the edge of a unit cell = $2 \times 2.819 \times 10^{-8} \text{ cm} = 5.638 \times 10^{-8} \text{ cm}$

volume of a unit cell = $(5.638 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 1.792 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$

volume per Na^+ plus $\text{Cl}^- = 1.792 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 / 4 = 4.480 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$

formula weight of $\text{NaCl} = 22.99 + 35.45 = 58.44$

molar volume of the crystal = $58.44 \text{ g} / 2.165 \text{ g cm}^{-3} = 26.99 \text{ cm}^3$

Avogadro's number = $(26.99 \text{ cm}^3) / (4.480 \times 10^{-23} \text{ cm}^3) = 6.025 \times 10^{23}$

2. uzdevums – Šķoņu jidrumi (13%)

2. uzdevums (13%)	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Summa
	Punkti	3	6	4	1	2	1	5	2	3	2	31/29
	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? 3p.

$$p_{\text{HCOOH}} = \frac{c_{\text{HCOOH}} RT}{\gamma} = 0,0384 \cdot 8,314 \cdot 313 = 1000 \text{ Pa} (= 10 \text{ bar})$$

$$K_{p, \text{gāz.}} = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{HCOOH}}} = \frac{4000^2}{1} = 1,6 \cdot 10^7 \text{ bar} (= 1,6 \cdot 10^{13} \text{ kPa})$$

$$K_{p, \text{j.š.}} = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{HCOOH}}} = \frac{1,41}{1} = 1,41 \text{ bar} (= 141 \text{ kPa})$$

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-metilimidazolijs 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 $2.517 \cdot 10^6 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$?

$$K_{p, \text{j.š. reāl.}} = \frac{1,41 \cdot 1}{1} = 1,41 \text{ bar} (= 141 \text{ kPa})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -30,85 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad [K_p] = \text{Pa} \quad \Delta]$$

$$\ln K = \ln A - \frac{\Delta H}{RT} \Rightarrow \Delta H = \left(\frac{\ln A}{\ln K} \right) \cdot RT = 7500 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 7,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{(7,5 - (-30,85)) \cdot 10^3}{313} = 122,5 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

3. Jonu šķidruma 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 ($\rho = 0.09 \text{ g/L}$)? 4p.

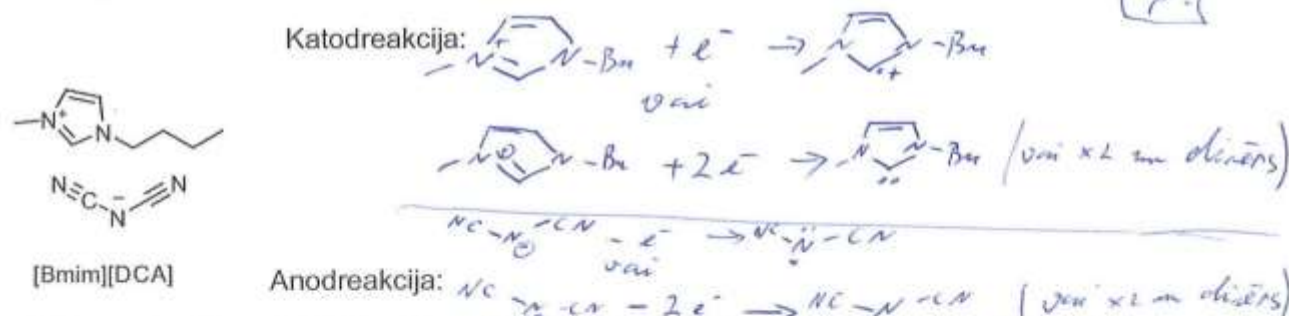
$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} \ll V_{\text{H}_2} \Rightarrow \eta = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}_2}}{V_{\text{H}_2\text{gāze}}} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}}{\rho_{\text{H}_2\text{gāze}}} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot RT}{M_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

$$\eta = 0,83 = \underline{\underline{83\%}}$$

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 reducēšanās, bet E_A anjona oksidēšanās potenciālus. 1p.

5. Aplūkosim jonu šķidruma [Bmim][DCA] (N,N-butilmetilimidazolija diciānamīda) elektroķīmisko stabilitāti. Norādiet katod- un anodreakcijas dotajam jonu šķidrumam. 2p.



6. Zināms, ka $E_K = +0.08 \text{ V}$ un $E_A = -1.60 \text{ V}$ (ar S.Ū.E. referenes elektrodu). Cik liels ir jonu šķidruma [Bmim][DCA] elektroķīmiskais logs? 1p.

$$EL = |E_K| + |E_A| = 1,68 \text{ V}$$

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 ($E_K = +0.90 \text{ V}$ un $E_A = +0.40 \text{ V}$), bet $E_{U^{4+}/U^{3+}}^0 = -0.52 \text{ V}$. Kāda būs maksimālā pielaujamā urāna (IV) jonu koncentrācija reakcijas veikšanai?

$$T = 298 \text{ K} / T = 313 \text{ K}$$

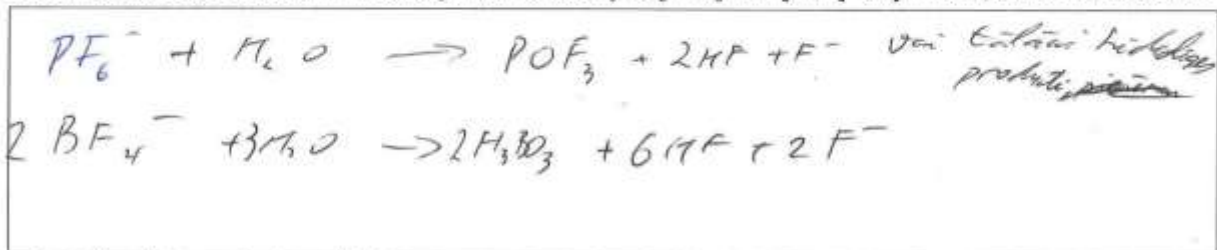
Max, ja $E = 0$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu]} \Rightarrow E^{\circ} = - \frac{E^{\circ} + E_A}{\frac{RT}{zF}} = \ln \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{j.i.}} = - \frac{(0,7 - 0,5) \cdot 1,96485}{8,314 \cdot 313}$$

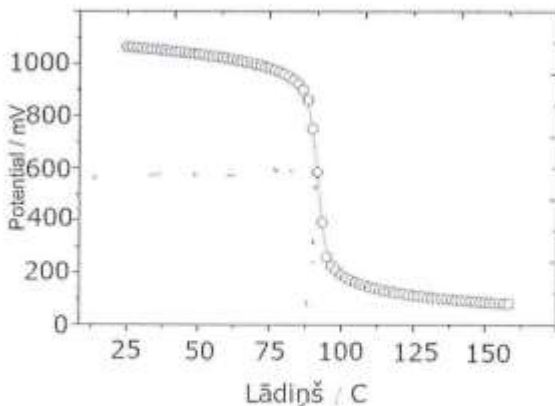
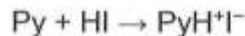
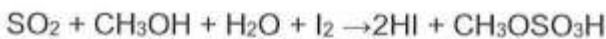
$$\ln \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{j.i.}} = 4, \text{ ~~50~~ } 50$$

$$C_{Cu^{2+}} = e^{\frac{4,50}{0,025}} \cdot \frac{P}{M} = 33,76 M \Rightarrow \text{loti daudz, lai ietekmētu}$$

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



Praktiski, bieži tiek izmantota kulometriska Fišera titrēšana, kur viens no reagentiem – 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)?

no grafika $Q = 87,5 C \quad (1C = 1 A \cdot s)$

$$m = \frac{QM}{zF} = \frac{87,5 \cdot 18}{2 \cdot 96485} \approx 8 \cdot 10^{-3} g = 8 \cdot g \quad w_i = \frac{8}{200} = 0,04 = 4\%$$

Jo $I^- - 2e^- \rightarrow I_2$

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. 2p.

ūdens saspiešana minimāla

$$m = \frac{pV M}{RT} = \frac{1000 \cdot 1 \cdot 44}{8,314 \cdot 298} = 17,76 \text{ (g)}$$

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. 4p.

$$n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} = c_{\text{CO}_2} \cdot \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \cdot \Delta T + \lambda_{\text{CO}_2} m_{\text{CO}_2}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{CO}_2} \left(\frac{c_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \Delta T + \frac{\lambda_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \right)}{\frac{\Delta T_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} = \frac{20 \left(37 + 78 + \frac{25000}{44} \right)}{60 \cdot 10 / 18}$$

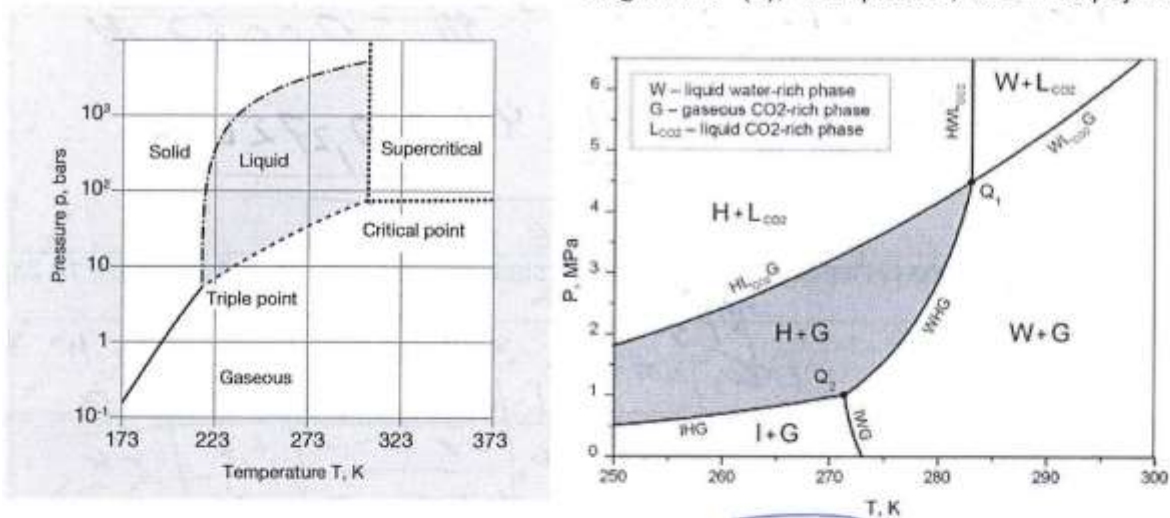
$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 192,88 \text{ g}$$

$$\eta = \frac{37,6}{1000} = 3,76\%$$

3,76% (20,003)

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

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



hidrāta veidošanās.

Pēc dotās fāzu diagrammas (b) nosakiet cik daudz hidrāta veidosies brīvi izvēlētajā 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.

Jā nā zinārs, ka dotajos apstākļos viss šķidrās ūdens nesasals, tad, attiecīgi, ir vismaz 3 fāžu līdzsvars, kas iespējams uz līnijas HWG. Attiecīgi, pietiek izvēlēties jebkuru punktu uz līnijas, kas ir ar Q₂, un hidrāta veidošanos (p=2, n=2) punktā Q₂ nav iespējams noturēt cik daudz hidrāta veidošanos, jo nav dotas līdzsvara konstantes (vai arī pat ūdenī hidrāti veidojas)

4. Vēl viens fenomens, kas nav ņemts vērā ir CO₂ šķīdība ūdenī. Kā izmainās šķīdība palielinoties temperatūrai un kā palielinoties spiedienam? [2 p.]

$T \uparrow \rightarrow \text{šķīdība} \downarrow$
 $p \uparrow \rightarrow \text{šķīdība} \uparrow$

5. Aplūkosim gadījumu, kad mums 2L pudelē ir sausais ledus 1 litrā ūdens 25⁰C 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 $p_{\text{CO}_2} \gg p_{\text{H}_2\text{O}}$)

$$[CO_2] = K_H \cdot p_{CO_2} = 6,2 \cdot 10^{-9} \cdot 10^5 = 0,0062 \text{ M}$$

$$m = c \cdot V \cdot M = 0,0062 \cdot 1 \cdot 44 = 0,2728 \text{ g}$$

$$[H_2CO_3] = 0,0062 \text{ mol}$$

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

15p.

$$K_{A1} \gg K_{A2}$$

$$K_{A1} = \frac{x^2}{0,0062 - x} = 10^{-6,35}$$

$$x = 5,24 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = -\lg x \approx 4,28$$

i	0,0062	0	0
c	-x	+x	+x
E	0,0062-x	x	x

7. Zinot visu teoriju, kas nepieciešama šim eksperimentam, Mazais Jānītis kārtīgi sagatavojās un beidzot veica eksperimentu, tomēr blīvēšanas vietā, kad spiediens pudelē sasniedza precīzi 1.013 MPa izveidojās caurums, pa kuru CO_2 pameta pudeli. Kāda ir entropijas izmaiņa dotajam procesam, ja ārā barometrs uzrādīja 760 mmHg? 2p.

$$p = 760 \text{ mmHg} = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Delta S = R \cdot \ln \frac{P_{\text{pudele}}}{P_{\text{ārā}}} = 8,314 \cdot \ln \frac{1,013 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 57,43 \frac{J}{mol \cdot K}$$

8. Mazajam Jānītim 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. 2p.

$$\lg P_{298} = 34,5 - \frac{2406,1}{298} - 9,26 \cdot \lg 298 + 0,0037 \cdot 298 = 4,5176$$

$$P_{298} = 10^{4,5176} = 32900 \frac{N}{m^2} = 329 \text{ Pa}$$

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

5p.

$$d \ln P = \frac{\Delta H_{\text{izt}}}{RT^2} dT = \frac{\Delta S}{RT} dT$$

$$d \ln P = 2,303 \lg P$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = 2,303 \frac{d \lg P}{dT} = 2,303 \cdot \left(\frac{2406,1}{T^2} - \frac{0,134 \cdot 9,26}{T} \right) \quad (10,009)$$

$$\Delta S = RT \cdot \left\{ \right\} = 98,77 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

$$S_{\text{noz}} = \Delta S \cdot n = 10 \cdot 98,77 = 987,7 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

1. uzdevums

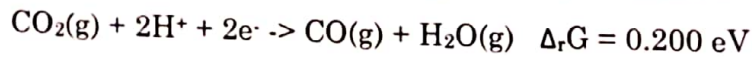
(x% no kopējā) 13pts

CO₂ elektroķīmiska reducēšana

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 novērotu 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

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

2pts

$$G_{\text{H}_2} - \Delta G_{\text{H}^+, 2\text{e}^-} = 0 \quad \therefore G_{\text{H}_2} = G_{2\text{H}^+ + 2\text{e}^-} = -6.775 \text{ eV}$$

$$G_{\text{HCOOH}} - G_{2\text{H}^+ + 2\text{e}^-} - G_{\text{CO}_2} = 0.360 \text{ eV}$$

$$\therefore G_{\text{HCOOH}} = 0.360 \text{ eV} + G_{2\text{H}^+ + 2\text{e}^-} + G_{\text{CO}_2} = 0.360 + (-6.775) + (-23.052) = -29.467 \text{ eV}$$

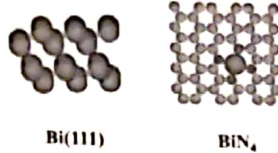
1pts

$$G_{\text{CO}} + G_{\text{H}_2\text{O}} - G_{2\text{H}^+ + 2\text{e}^-} - G_{\text{CO}_2} = 0.200 \text{ eV}$$

$$\therefore G_{\text{CO}} = 0.200 - G_{\text{H}_2\text{O}} + G_{2\text{H}^+ + 2\text{e}^-} + G_{\text{CO}_2} = 0.200 + 14.191 - 6.775 - 23.052 = -15.436 \text{ eV}$$

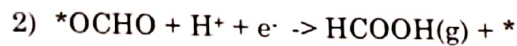
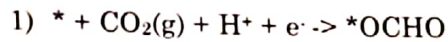
1pts

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

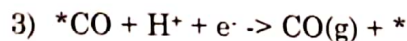
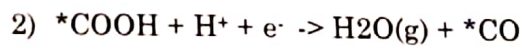
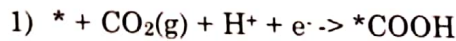


1. Attēls, bismuta virsmas

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 desorbēcija. To apraksta sekojošie vienādojumi, kur ar * tiek norādīta metāla virsma:

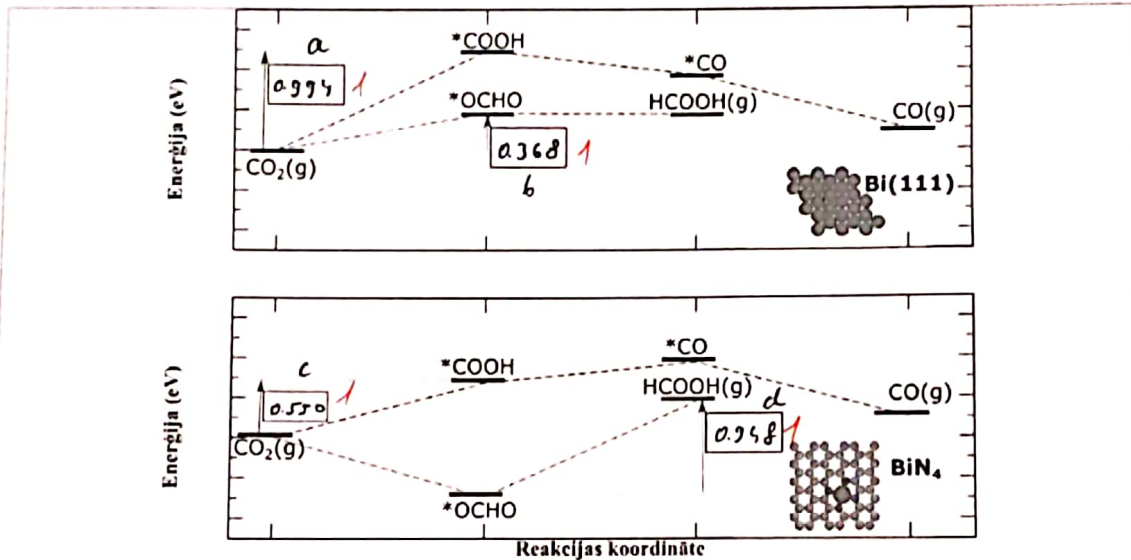


Ar datoraprēķiniem tika iegūtas enerģijas katrai daļiņai reakcijā, kas ir apkopotas 2. tabulā.

Bi(111) virsma	Enerģija / eV	BiN ₄ virsma	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

1.2 Izmantojot doto informāciju, aizpildiet tukšos taisnstūrus ar reakcijas barjeru enerģijām. Parādiet aprēķinu gaitu. 6 pts



Vieta aprēķiniem:

$$a) \Delta G = 6 \mu_{*COOH} - 6 \mu_{CO_2} - 6 \mu_{*} - 6 \mu_{H^+ + e^-} = 5 \cdot (-193.540 + 23.052 + 168.094 + \frac{1}{2} \cdot 6.775) = 0.994 \text{ eV}$$

$$b) \Delta G = 6 \mu_{*OCHO} - 6 \mu_{CO_2} - 6 \mu_{*} - 6 \mu_{H^+ + e^-} = 5 \cdot (-193.540 - 195.166 + 23.052 + 168.094 + \frac{1}{2} \cdot 6.775) = 0.368 \text{ eV}$$

$$c) \Delta G = 6 \mu_{*COOH} - 6 \mu_{CO_2} - 6 \mu_{*} - 6 \mu_{H^+ + e^-} = -542.730 + 23.052 + 523.840 + \frac{1}{2} \cdot 6.775 = 0.550 \text{ eV}$$

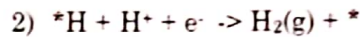
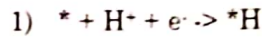
$$d) \Delta G = 6 \mu_{*} + 6 \mu_{H^+ + e^-} - 6 \mu_{*OCHO} - 6 \mu_{H^+ + e^-} = 523.840 - 29.467 + 550.867 + \frac{1}{2} \cdot 6.775 = 0.948 \text{ eV}$$

2 pts

1.3 Izmantojot iegūtos rezultātus izskaidrojiet sagaidāmo selektivitāti attiecībā pret HCOOH un CO veidošanos. 1 pts

Uz Bi(111) sagaidāms HCOOH veidošanās, bet uz BiN₄ CO veidošanās. jebkāds oksidācija - 1 pts

Kā iespējams traucēklis CO un HCOOH veidošanās reakcijām ir ūdenraža veidošanās reakcija. Lai noteiktu šīs blakus reakcijas ietekmi mēs varam izrēķināt enerģijas bāreju 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

1.4 Nosakiet reakcijas barjeras $*H$ veidošanai uz Bi(111) un BiN₄ virsmām, un salīdziniet iegūtos rezultātus ar 1.3 punktā iegūtajiem rezultātiem. 3pts

$$Bi(111) \Delta G = G_{2H} - G_N - G_{H^+} = -170.295 + 168.095 + \frac{1}{2} \cdot 6.727 = \underline{1.187 \text{ eV}} \quad 1pts$$

$$BiN_4 \Delta G = -11 = -526.542 + 523.850 + \frac{1}{2} \cdot 6.727 = \underline{0.685 \text{ eV}} \quad 1pts$$

Salīdz ar 1.3) No vērtētā barjeras abos gadījumos ir 1pts
lielākas, tātad CO/HCOOH veidošanās, kā arī blakus reakcija ir neiespējama.

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 izmantosim Bi(111) virsmu uz kuras ir adsorbējusies 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

3. Tabulā, 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.

1.5 Izrēķiniet vērtību nulles punkta enerģijas labojumam CO molekulai uz Bi(111) virsmas. 1pts

$$\Delta G_{ZPE} = \sum \frac{1}{2} \tilde{\nu}_i = \frac{1}{2} (26.2 + 29.6 + \dots) = 213.95 \text{ meV} = \underline{0.214 \text{ eV}} \quad 1pts$$

2. uzdevums

(x% no kopējā) **10pts**

Kinētika

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.

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

$$^{87}\text{Sr}_{\text{now}} = ^{87}\text{Sr}_{t=0} + ^{87}\text{Rb}_{t=0} - ^{87}\text{Rb}_{\text{now}} \quad \uparrow$$

$$^{87}\text{Rb}_{\text{now}} = ^{87}\text{Rb}_{t=0} \exp(-\lambda t)$$

$$\left(^{87}\text{Rb}_{t=0} / ^{87}\text{Rb}_{\text{now}} \right) = \exp(\lambda t)$$

$$^{87}\text{Sr}_{\text{now}} = ^{87}\text{Sr}_{t=0} + ^{87}\text{Rb}_{\text{now}} (\exp(\lambda t) - 1)$$

$$\left(^{87}\text{Sr}_{\text{now}} / ^{86}\text{Sr} \right) = \left(^{87}\text{Sr}_{t=0} / ^{86}\text{Sr} \right) + \left(^{87}\text{Rb}_{\text{now}} / ^{86}\text{Sr} \right) (\exp(\lambda t) - 1) \quad \uparrow$$

$$y = c + x(m)$$

$(^{87}\text{Sr}_{t=0} / ^{86}\text{Sr})$ same for A and B using assumption given in question

$$m = \frac{0.709 - 0.699}{0.180 - 0.004} = 0.0568 = (\exp(\lambda t) - 1)$$

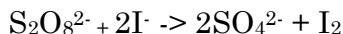
$$\lambda t = \frac{\ln 2 \times t}{t_{1/2}} \quad \uparrow$$

$$t_{1/2} = 4.8 \times 10^{10} \text{ years}$$

$$t = \frac{4.8 \times 10^{10} \times \ln 1.0568}{\ln 2} = 3.8 \times 10^9 \text{ years} \quad \uparrow$$

4 pts

Nākamajā uzdevuma daļā apskatīsim $S_2O_8^{2-}$ reakciju ar I^- .



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

$c_0(S_2O_8^{2-})$ [mol dm ⁻³]	$c_0(I^-)$ [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

2.2 Nosakiet reakcijas pakāpes attiecībā pret $S_2O_8^{2-}$ un I^- , un kopējo reakcijas pakāpi.

1. Pakāpe pret katru no vielām, kopējā reakcijas pakāpe 2.

3 pts (*Aprēķinu gaita nav vajadzīga pilniem punktiem*)

2.3 Nosakiet reakcijas ātruma konstanti.

$$k = \frac{r}{c(S_2O_8^{2-}) \times c(I^-)} = \frac{1.1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{0.1 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-2} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} = 0.011 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

1 pts (*0, ja nav mērvienību gala atbildē*)

Reakcijas aktivācijas enerģija ir 42 kJ·mol⁻¹.

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

Using the Arrhenius equation we may write

$$k_1 = A \times e^{-\frac{E_a}{RT_1}}, \quad k_2 = A \times e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

because $k_1/k_2 = 1/10$, it follows that

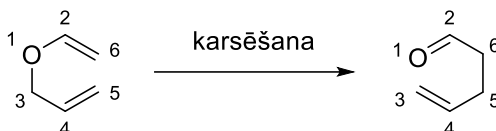
$$\ln \frac{1}{10} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Leftrightarrow \frac{1}{T_2} = \frac{R}{E_a} \times \ln \frac{1}{10} + \frac{1}{T_1} \Rightarrow T_2 = 345 \text{ K} \approx 72 \text{ °C}$$

2 pts

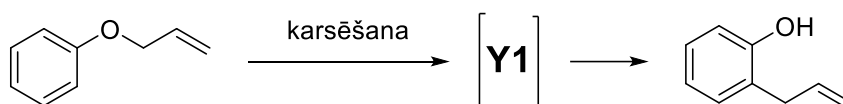
6. uzdevums – Vienkārša organika (14%)

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

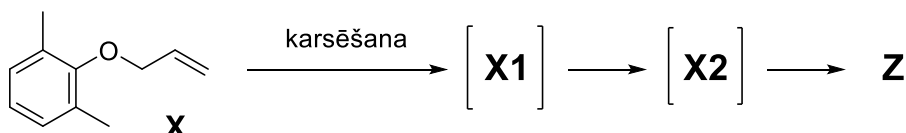
Klaizena pārgrupēšanās ir [3,3]-sigmatropā pārgrupēšanās reakcija, kurā allil vinil ēteris tiek termiski pārveidots par nepiesātinātu karbonilsavienojumu (sk. att. zemāk).



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.

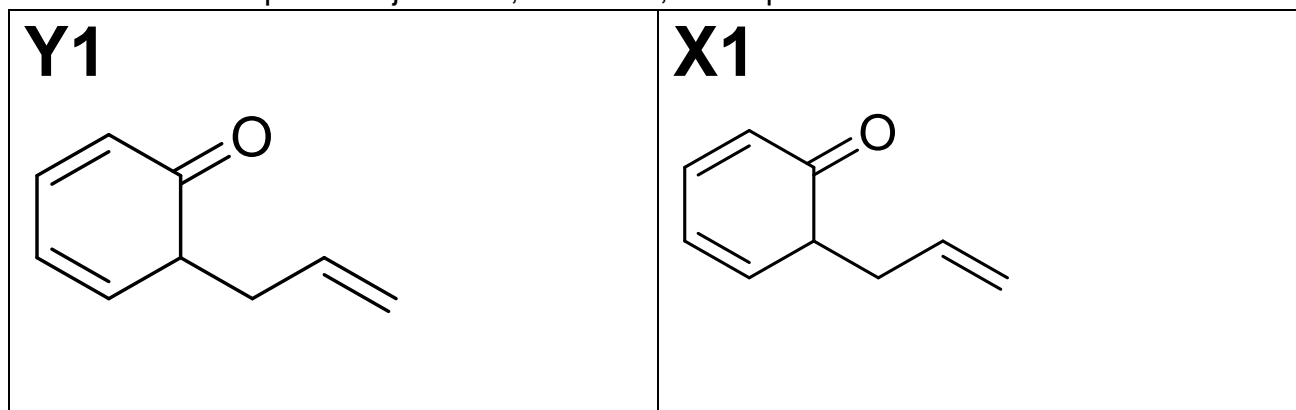


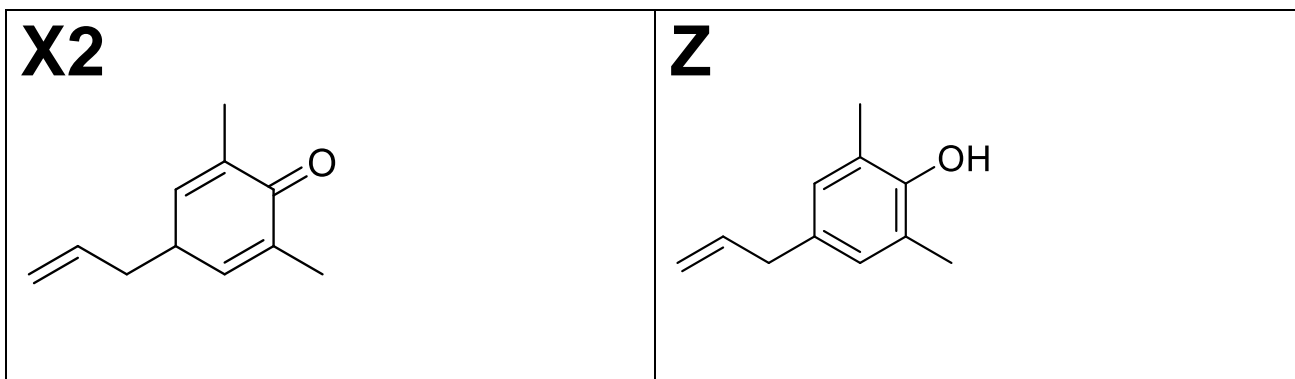
Ņemot vērā augstāk esošo shēmu, varam iedomāties, ka Klaizena pārgrupēšanās aromātiskā sistēmā ir fenola "alkilēšana caur C". Interesants gadījums ir situācija ar di-orto aizvietotu savienojumu **X**. Tas piedalās Klaizena pārgrupēšanas modifikācijā, ko sauc par "para-Klaizenu" jeb tandēma Klaizena-Koupa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



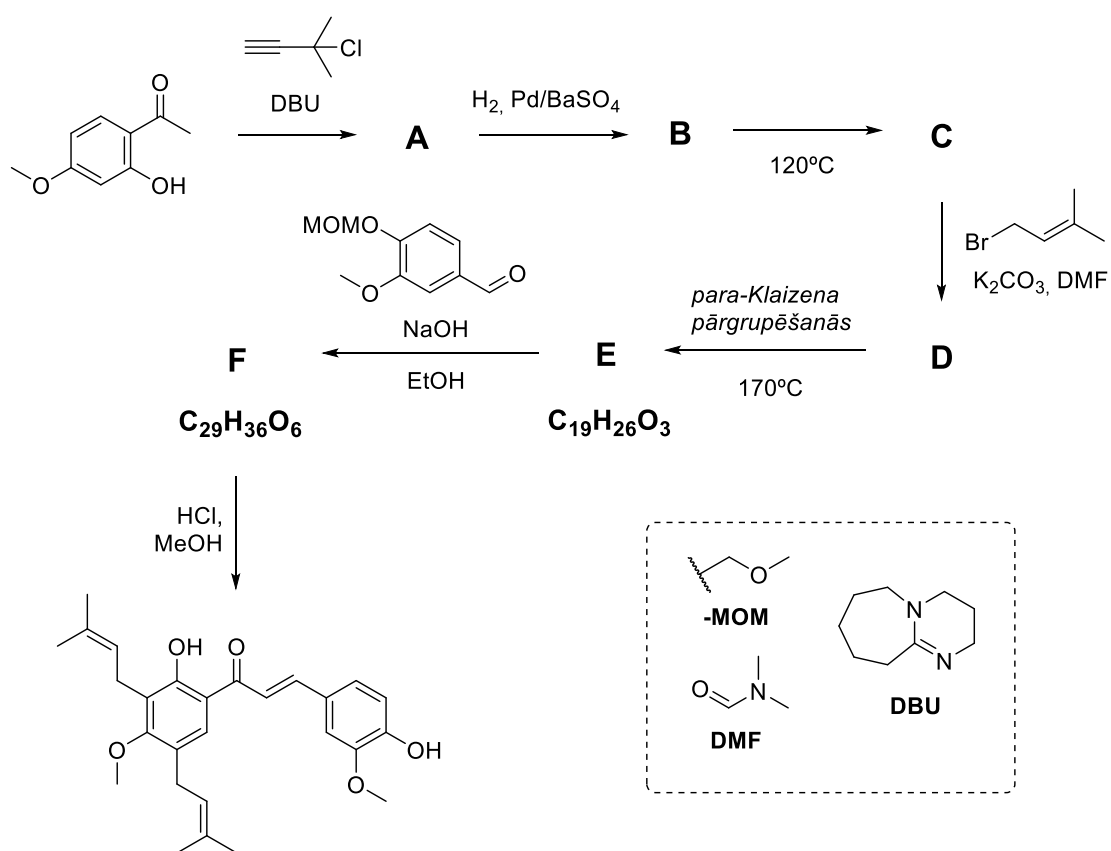
Z ¹H KMR (CDCl₃): 6.85 (s, 2H), 6.05 – 6.00 (m, 1H), 5.15 – 5.00 (m, 2H), 4.55 (plats s, 1H), 3.30 (d, 2H, *J* = 7.0 Hz), 2.25 (s, 6H).

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

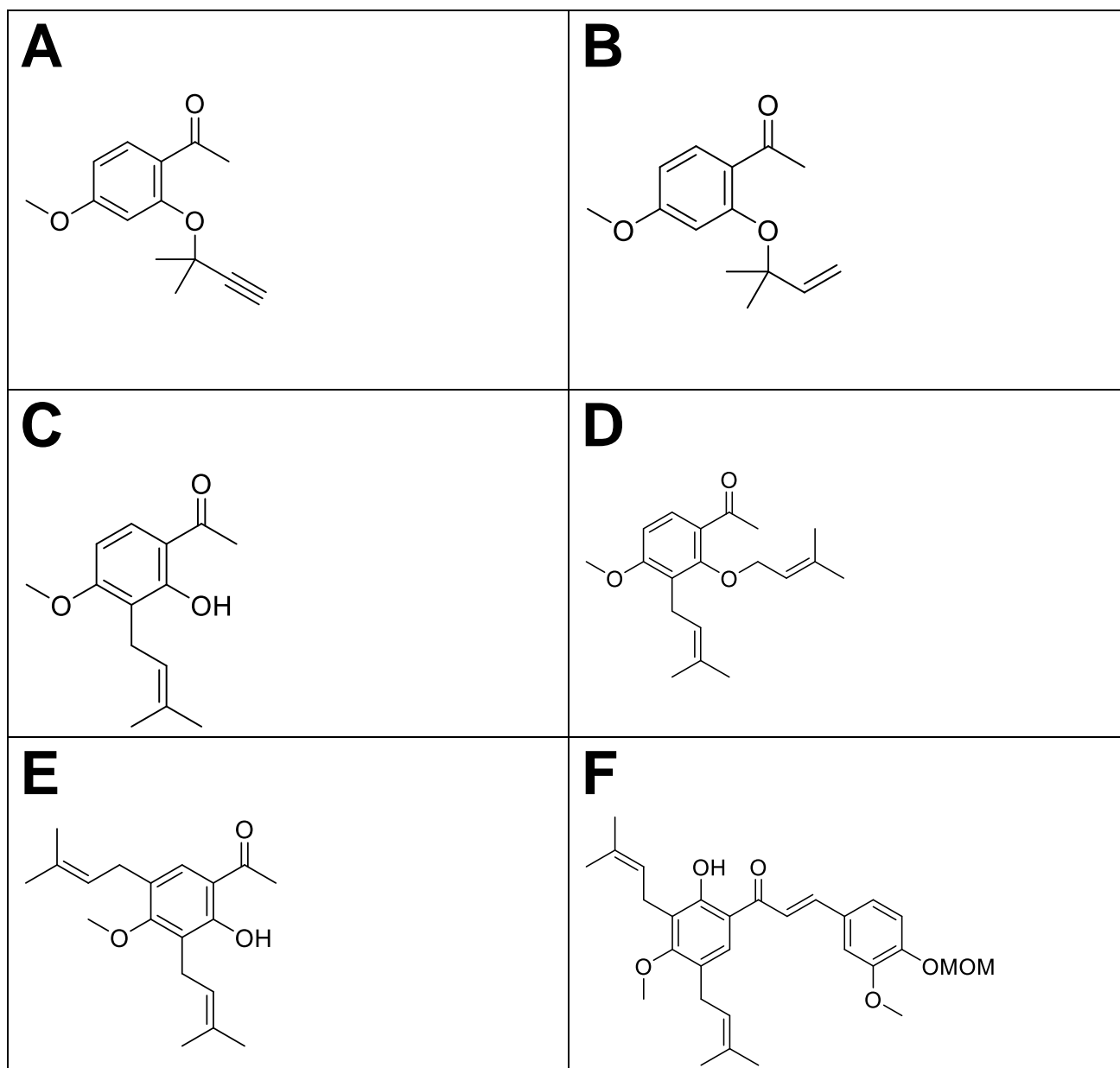




Šī para-Klaizena reakcija tika izmantota dažādu jaunu dabasvielu analoģu sintēzēs, kuri uzrāda pretvēža aktivitāti mikromolārā līmenī. Viena šāda analoģa sintēze parādīta shēmā zemāk:



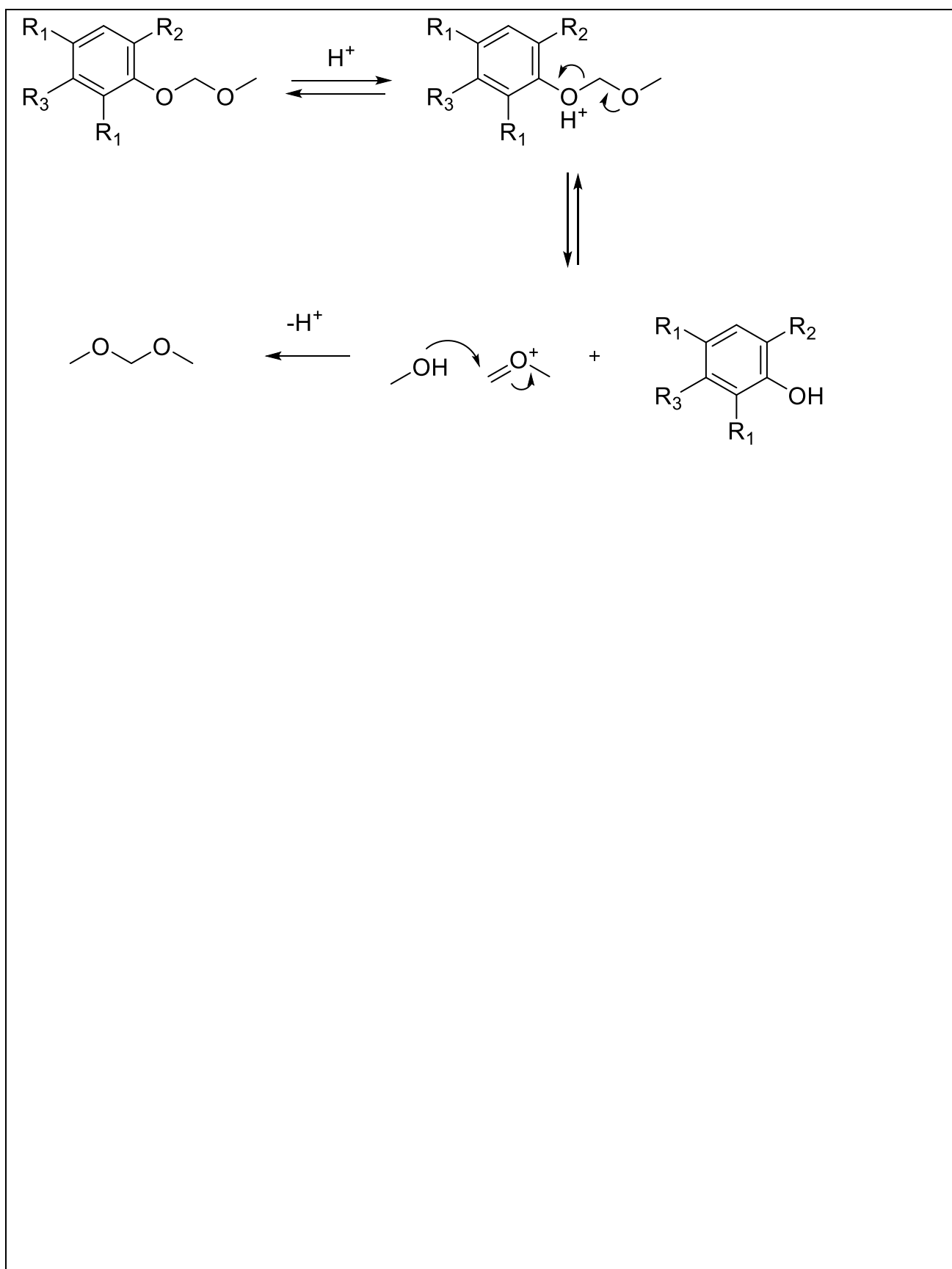
2. Nosaki savienojumu A – F struktūras.



3. Kādēļ reakcijā **A** → **B** lieto Pd/BaSO_4 nevis Pd/C , $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ vai PtO_2 ?

Nepieciešams reducēt alkīnu līdz alkēnam. Visi pārējie piedāvātie katalizatori "pārreducēs" jeb reducēs līdz alkānam.

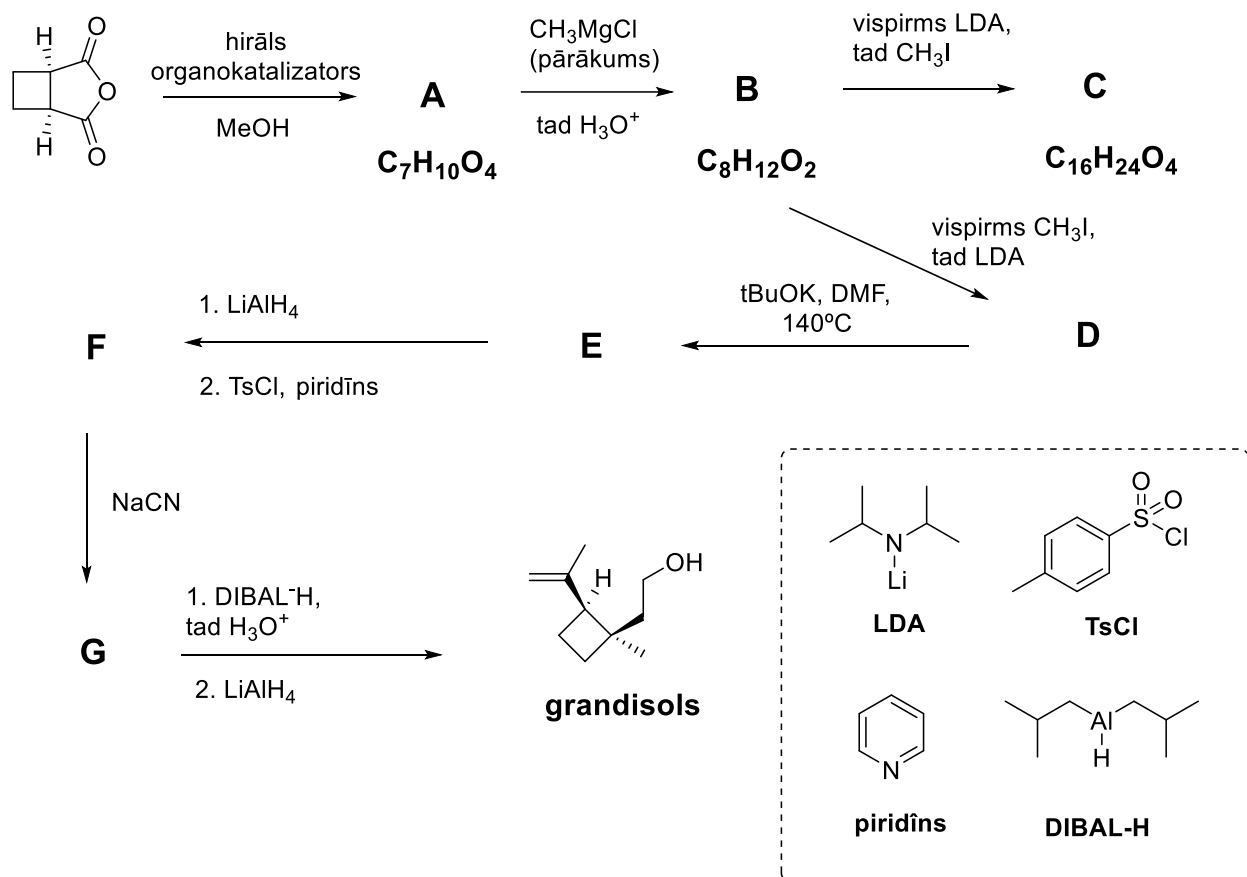
4. Uzzīmē reakcijas $F \rightarrow$ Produkts mehānismu, nesvarīgās daļas apzīmējot ar R.



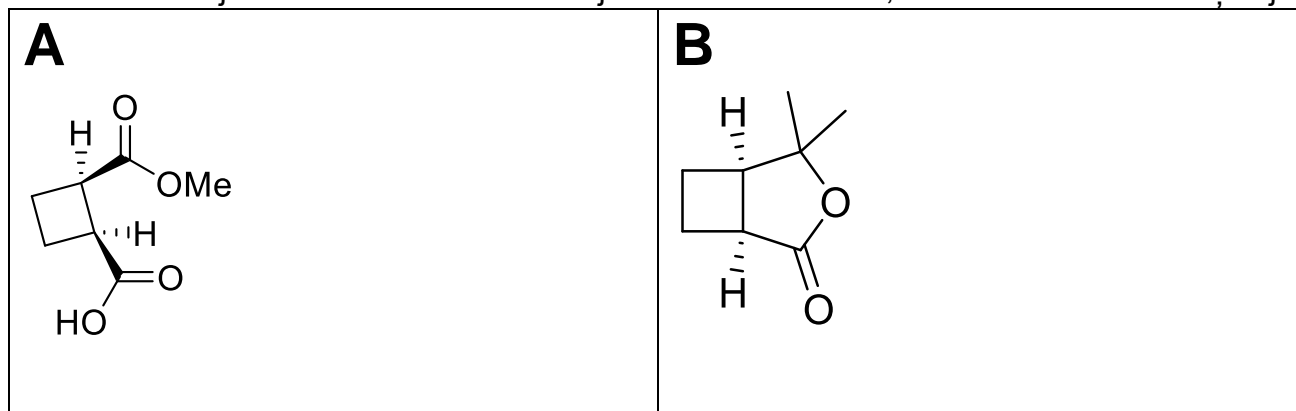
7. uzdevums – Grandioza sintēze (14%)

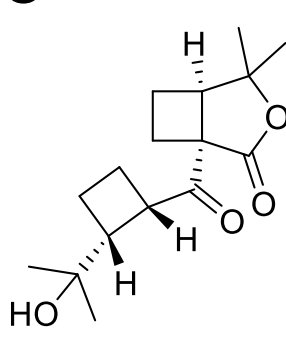
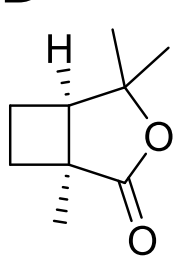
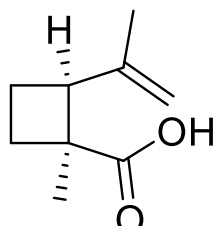
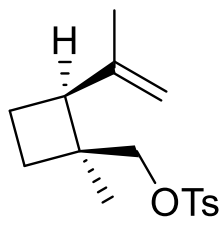
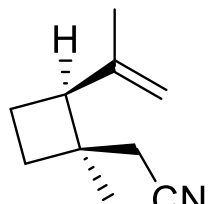
7. uzdevums (14%)	Jautājums	1	2	3	4	Summa
	Punkti	21	3	2	3	29
	Rezultāts					

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 – grandisola totālajā sintēzē.



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



<p>C</p> 	<p>D</p> 
<p>E</p> 	<p>F</p> 
<p>G</p> 	<p><i>Tukša vieta</i></p>

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

Pievienojot vispirms LDA, tiek veidots enolāts, kurš uzbrūk uz vienīgo pieejamo elektrofilu – citu estera molekulu. Savukārt, ja pirmais tiek pievienots MeI, tad, kolīdz tiek pievienots LDA, veidojas enolāts un šķīdumā jau ir MeI, kurš arī reaģē ar enolātu.

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 pārkumā).

X – mažorā enantiomēra optiskā griešana
 $0.95 \cdot x + (-x \cdot 0.05) = +26.4$, atrisinot iegūstam $x = +29.3$

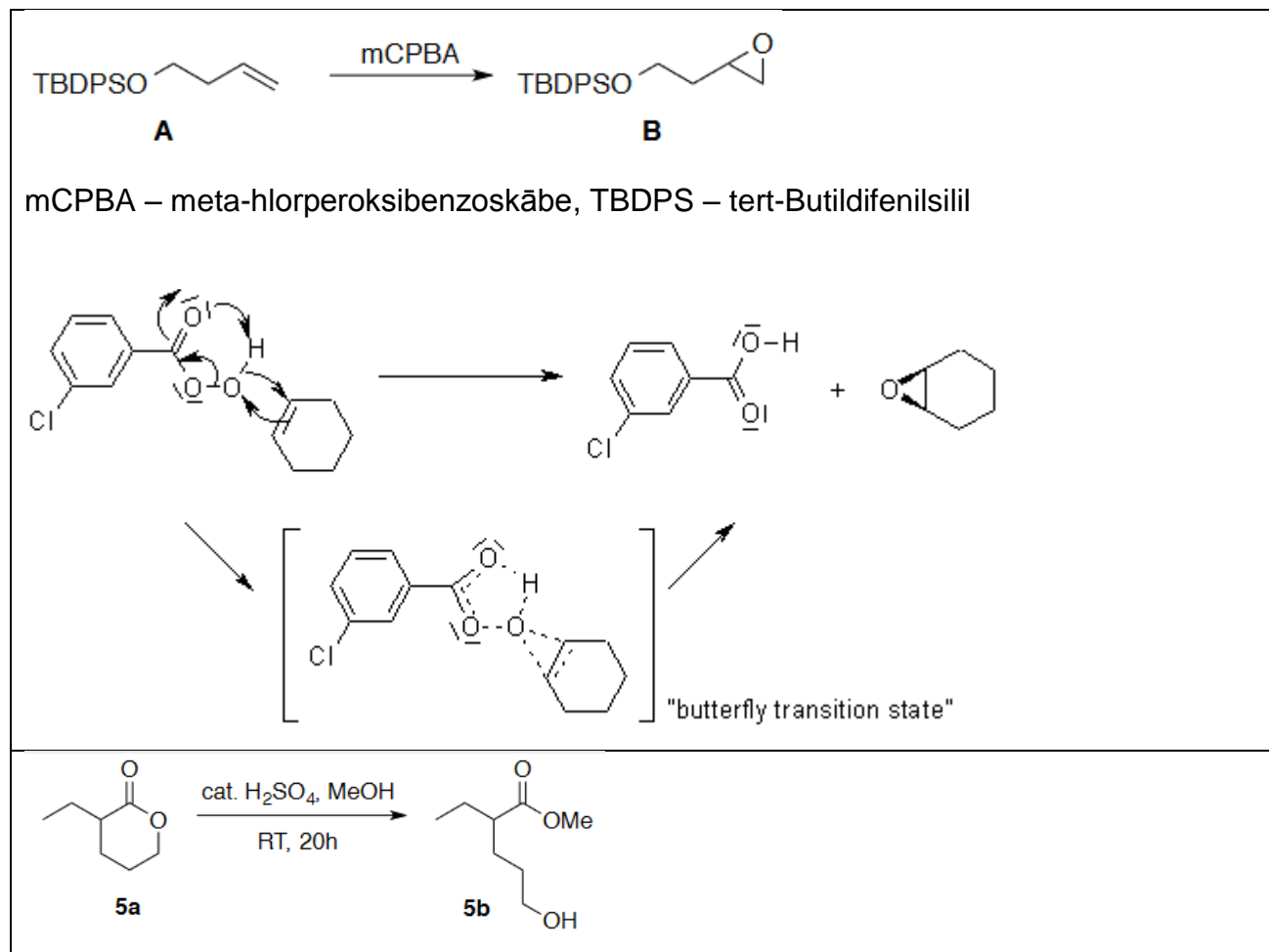
4. Piedāvāriet citus apstākļus, kādos veikt pārvērtību **G** → **grandisols**.

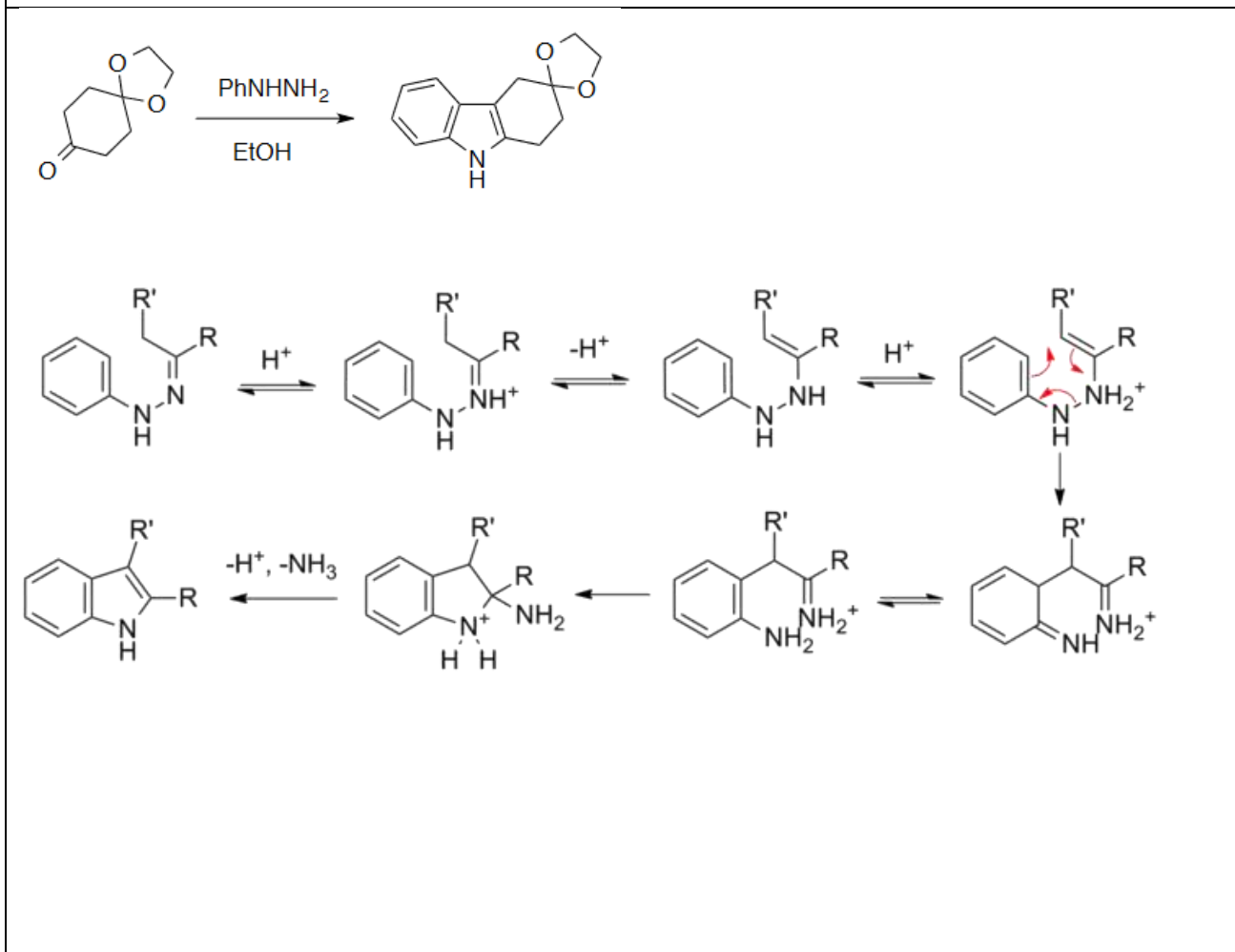
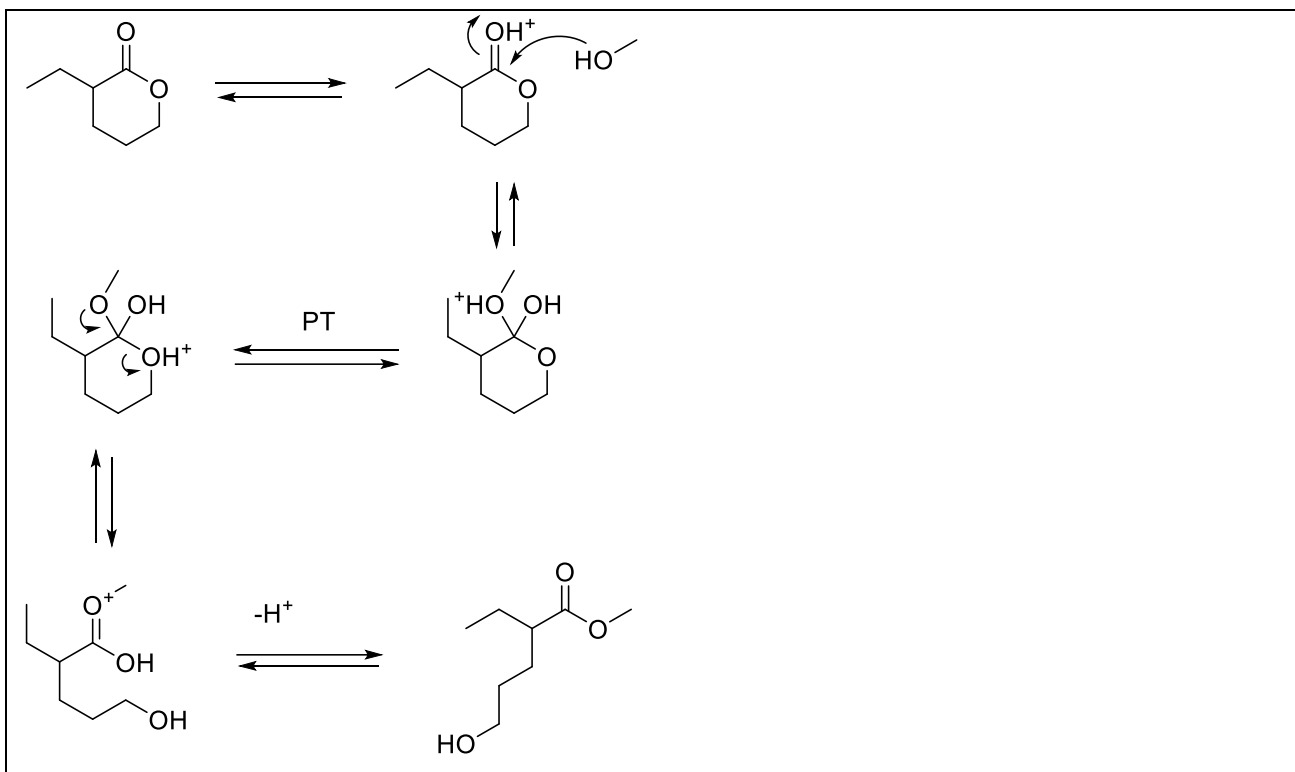
Piemēram, 1. NaOH, karsēšana 2. H₃O⁺. 3. BH₃, karsēšana vai LiAlH₄

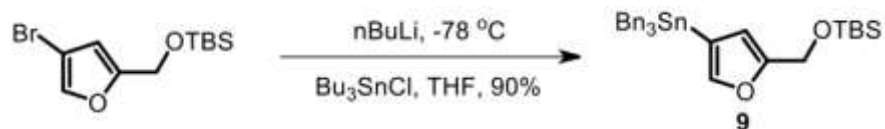
8. uzdevums – Skolēnu mīļākais uzdevums (11%)

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

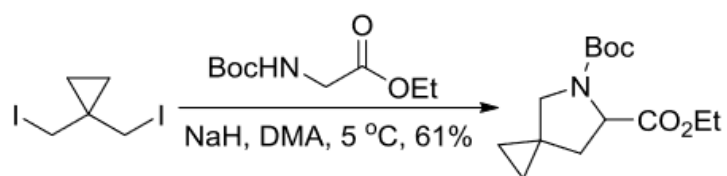
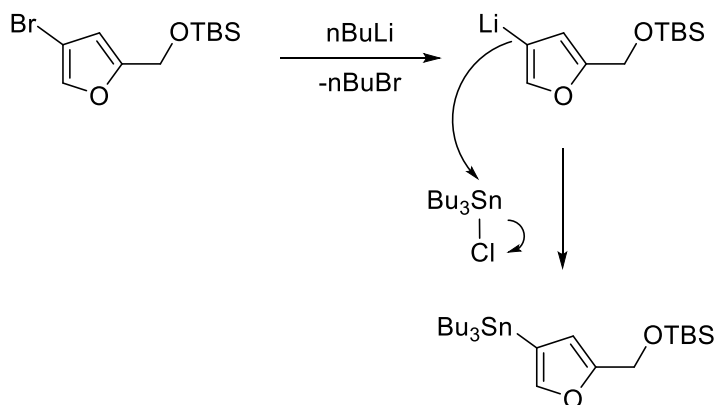
Uzzīmē norādītajām reakcijām to mehānismus. Ja nepieciešams, lieto apzīmējumus, taču malā norādi to nozīmi.







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



DMA – šķīdinātājs (dimetilacetamīds), Boc - -CO₂tBu

