



## NEORGANISKĀ ĶĪMIJA

Krāsas, krāsas, krāsas... (10%)

Neorg. ķīm. (10%)	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Summa	%
	Punkti	0.5	8	3	2	3	2	2.5	5	2	28	10
	Rezultāts											

Ne visai veiklais students Izidors gribēja parādīt kādu interesantu eksperimentu saviem draugiem, bet, lai varētu to realizēt, viņam vajadzēja iegūt dzeltenoranžu oksīdu **A**, kurā metāla **Me** masas daļa ir 56,02%. Viņš bija izlasījis, ka savienojumu **A** iegūst, karsējot vielu **X** (metāla masas daļa ir 43,55%), tāpēc iebēra vielu **X** tīģelī, kuru noslēdza un ielika krāsnī karsēties. Pēc kāda laika, izņemot tīģeli no krāsns, students saprata, ka iegūtais savienojums nav **A**, bet savienojums **B**, kurā ir par vienu metāla **Me** atomu vairāk un metāla masas daļa ir 57,71%. Viņš pieņēma, ka viela **A** tika reducēta par **B** un ka to, iespējams, reducēja gāze **C**. Krāsnī viela **X** sadalījās par vielu **B**, izdalot gāzes **C** un **D**, kā arī ūdeni. Vēlāk students saprata savu kļūdu un ieguva vielu **A**.

1. Kādu praktisku kļūdu students izdarīja pirmajā, nesekmīgajā **A** sintēzē?

Students aiztaisīja ciet tīģeli, tāpēc gāze **C** neizgaisa, bet gan izreaģēja ar vielu **A**. (1 p.)

2. Uzzraksti vielu **X**, **A-D** vielu molekulformulas! Uzzādi domu/aprēķinu gaitu!

Pēc vielas **X** sadalīšanās var izsecināt, no kādiem elementiem varētu sastāvēt viela **X**.

Tā kā viens no izdalīšanās produktiem ir  $H_2O$ , tad divi no vielas **X** saturošajiem elementiem ir H un O. Vēl viens ir smagais metāls, kuru apzīmēsim ar Me. (0.5 p.)

Iespējamie savienojumi, kuri varētu veidot reducēt spējīgas gāzes un pēc reducēšanas arī veidotos gāzes:  $MeHSO_3$  un  $NH_4MeO_x$  (0.5 p. par katru)

Sadaloties katram no savienojumiem iegūstam:



Molmasa  $HSO_3$  grupai ir 81 g/mol, tad iegūstam:

iespējamā metāla molmasa	Kopējā molmasa, g/mol	Metāla molmasa un metāls
+1	143.49	62.49 (nav)

Vārds, Uzvārds \_\_\_\_\_

+2	286.98	124.98 (nav)
+3	430.47	187.47 (nav)

Me(HSO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> neder (1 p. Par tabulu, 0.5 p. par secin.)

Apskatīsim (NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>MeO<sub>y</sub>

$$M(\text{kop.}) = \frac{18x+16y}{0,5645} \quad (0.5 \text{ p.})$$

y	x	kopējā molmasa	Metāla molmasa un metāls
3	1	116.92	50.92 (V)
	2	148.80	64.80 (Zn)
	3	180.69	78.69 (Se)
4	1	145.26	63.26 (nav)
	2	177.15	77.15 (nav)
	3	209.03	91.03 (Zr)

(1 p. Par tabulu, 1 p. par secin.)

Zn neder, jo Zn nevar būt ar oksidēšanos pakāpi +4. Se neder, jo nav smagais metāls. Zr neder, jo Zr nav ar oksidēšanos pakāpi +5. Vienīgais, kas paliek ir V.

X: NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>

A: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

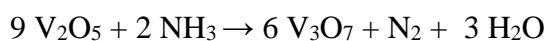
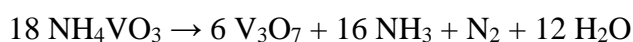
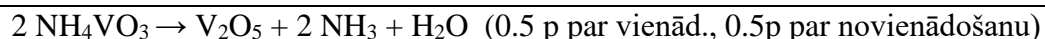
B: V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

C: NH<sub>3</sub>

D: N<sub>2</sub>

(0.5 p par katru vielu)

3. Uzraksti un novienādo aprakstīto ķīmisko reakciju vienādojumus!



Ieguvis vielu **A**, neveiklais students beidzot varēja parādīt eksperimentu. Viņš uz galda novietoja trīs šķīdumus – ūdeņraža peroksīdu, skābi un bāzi – un apgalvoja, ka, izmantojot vielu **A**, var iegūt lielāko daļu varavīksnes krāsu, šos šķīdumus **A** pielejot dažādā secībā.

Iegūto vielu **A** viņš sadalīja trīs daļās. Pirmajai daļai viņš vispirms pievienoja skābi, iegūstot jonu **E** (metāla masas daļa 61,42%), kurš ir dzeltenā krāsā un ar lādiņu +1, un pēc tam pievienoja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, iegūstot jonu **F** (metāla masas daļa 51,49%), kurš ir sarkanā krāsā un arī ar lādiņu +1. Pie jona **F** šķīduma pievienojot bāzisku ūdeņraža peroksīda šķīdumu pārākumā, vispirms veidojās jons **G** (metāla masas daļa 38,90%), kurš ir dzeltenā krāsā, bet pēc kāda laika šķīdums kļuva zaļš, kas liecina par jona **H**

## Vārds, Uzvārds \_\_\_\_\_

veidošanos (metāla masas daļa 31,07%), un vēl pēc laika kļūva zili-violets, kas liecina par jona **I** veidošanos (metāla masas daļa 28,47%). Samazinot pH, jons **I** nokrāsojas zaļā krāsā, kas liecina par jona **J** (metāla masas daļa 31,26%) veidošanos.

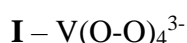
Otrai šķīduma daļai viņš pievienoja skābu ūdeņraža peroksīda šķīdumu, uzreiz iegūstot jonu **F**. Savukārt trešajai viņš pievienoja tikai ūdeņraža peroksīdu, uzreiz iegūstot jonu **G**.

4. Kādu krāsu absorbē jons **E**? Kādu jons **F**? Kādu jons **H**?

**E** - tumši zilu; **F**- zilzaļu; **H** - violetu . (0.5 p. Par katru + 0.5 p, ja visi pareizi)

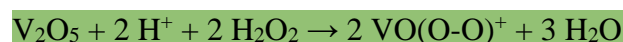
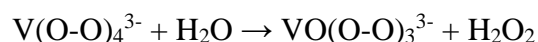
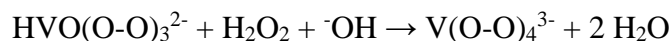
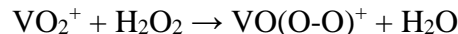
5. Uzraksti jonu **E – J** molekulformulas! (Aprēķinus nav jāuzrāda) *Ievēro, ka visos jonos **F– J** ietilpst tāds pats struktūras fragments, kā vielā, kas veidojas nātrija reakcijā ar skābekli.*

(0.5 p. Par katru)



6. Uzraksti un novienādo jonu vienādojumus pārvērtībām **A->F** un **A->G** !

(Jāraksta tikai zaļi iekrāsotās, bet dotas visas)  $\text{V}_2\text{O}_5 + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$



(0.5 p par vienād., 0.5p par novienādošanu)

7. Uzdevumā aprakstītais metāls **Me** kristalizējas tilpumcentrējuma elementāršūnā, nosakiet tā blīvumu, ja zināms, ka atoma rādiuss ir 145 pm!

Tilpumcentrēta  $\rightarrow$  2 atomi elementāršūnā (0.5 p)

$$V = a^3 = \left(\frac{4}{\sqrt{3}}r\right)^3 = \frac{64}{3\sqrt{3}}r^3 = \frac{64}{3\sqrt{3}} \cdot (1.45 \cdot 10^{-10})^3 = 1.79 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \text{ (1 p.)}$$

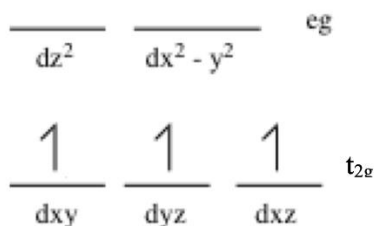
$$\rho = \frac{M_V \cdot N}{V \cdot N_A} = \frac{50.94 \cdot 2}{1.79 \cdot 10^{-29} \cdot 6.022 \cdot 10^{23}} = 9.45 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3 = 9.45 \text{ g/cm}^3 \text{ (1 p.)}$$

Vārds, Uzvārds \_\_\_\_\_

8. Nosaki d līmeņa elektronu skaitu  $\text{Me}^{2+}$  jonam! Attēlo oktaedriskā kristālu lauka šķelšanās diagrammu  $\text{Me}^{2+}$  jonam! Uzrādi d-orbitāļu nosaukumus un atzīmē orbitāļu kopas ( $e_g$  un  $t_{2g}$ )! Kāds būs tā magnētiskais moments?

$$V^{2+} - 5 - 2 = 3 \Rightarrow d^3 \text{ (0.5 p)}$$

(0.5p par okt. lauku, 1 p par d orbitāļu nosauk., 1 p. par d orbitāļu pareizu izvietojumu, 0.5p par orbit. kopām, 0.5p par elektronu izviet. )



Magnētisko momentu nosaka pēc formulas  $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$ , kur n - nesapāroto elektronu skaits (0.5 p)

$$\mu = \sqrt{3(3+2)}\mu_B = \mu_B\sqrt{15} \text{ (0.5p)}$$

9. Metāla kompleksam  $[\text{MeCl}_4]^-$  piemīt intensīva absorbcija pie  $21'000 \text{ cm}^{-1}$ , aprēķini tetraedriskā kristāliskā lauka šķelšanās enerģiju kJ/mol!

$$\Delta_{\text{tet}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{oct}} \text{ (0.5 p.)}$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} \text{ (0.5p)}$$

$$\Delta_{\text{tet}} = \frac{4hc(\frac{1}{\lambda})}{9} = \frac{4 \cdot 6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 21000 \cdot 10^4}{9} = 1.854 \cdot 10^{-17} \text{ (0.5p)}$$

Reizina ar Avogadro skatli, lai iegūtu J/mol  $\rightarrow 1.16 \cdot 10^4 \text{ kJ/mol}$  (0.5 p)



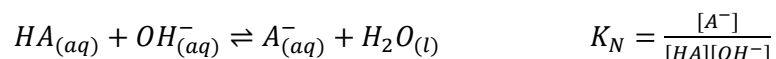
# ANALĪTISKĀ ĶĪMIJA $\alpha$

## Monoprotiskas skābes skābes konstantes noteikšana ar pH-metru. (\*10%)

Analīt. ķīm. (*10%)	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	Summa	%
	Punkti	1	2.5	2	6	2.5	2	4	20	*10
	Rezultāts									

Dotā procedūra ir izstrādāta, lai noteiktu *p*-hlorfenola skābes konstanti. Cietu *p*-hlorfenolu izšķīdina NaOH-NaCl šķīdumā un izmēra tā pH pirms un pēc skābes pievienošanas.

Šķīdumā norit sekojošā reakcija un tās līdzsvara konstante ir aprakstīta ar  $K_N$ :



HA un OH<sup>-</sup> koncentrācijas apzīmēsim, attiecīgi, ar A un B un, respektīvi, to sākotnējās koncentrācijas ar  $A_0$  un  $B_0$ . A<sup>-</sup> līdzsvara koncentrāciju apzīmēsim ar x.

1. Uzrakstiet divus vienkāršus vienādojumus HA un OH<sup>-</sup> līdzsvara koncentrāciju atkarībai no x

$$[HA] = A = A_0 - x \quad \& \quad [OH^-] = B = B_0 - x \quad (0.5 \text{ p par katru vienād.})$$

2. Aizstājiet [A<sup>-</sup>], [HA] un [OH<sup>-</sup>]  $K_N$  vienādojumā. Pārvērtiet iegūto vienādojumu, lai parādītu lineāru atkarību formā  $F(x) = f(F(B))$ , kur F un f ir divas dažādas funkcijas, f ir lineāra funkcija.

$$1. \quad K_N = \frac{[A^-]}{[HA][OH^-]} = \frac{x}{B(A_0 - x)} \quad (0.5 \text{ p})$$

Efektīvs un vienkāršs pārveidojums vienādojuma linearizēšanai ir apgriezto vērtību izmantošana. (1 p.)

$$\frac{1}{K_N} = \frac{B(A_0 - x)}{x} = B \left( \frac{A_0}{x} - 1 \right)$$

$$\frac{1}{B} = K_N A_0 \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{A_0} \right)$$

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{B K_N A_0} + \frac{1}{A_0} \quad (1 \text{ p., } 0.5 \text{ p, ja lineārs, bet kļūdainis})$$

3. Parādiet kā būtu iespējams noteikt  $F(B)$  un  $F(x)$ , izmantojot šķīduma pH pirms skābes pievienošanas ( $pH_0$ ) un pēc skābes pievienošanas ( $pH_{eq}$ ). ( $K_W = 10^{-14}$ )

$$B = 10^{lg K_W + pH_{eq}} \quad (0.5 \text{ p, ja izmantots } pK_W, \text{ arī der})$$

## Vārds, Uzvārds \_\_\_\_\_

$$\frac{1}{B} = \frac{1}{10^{\lg K_w + pH_{eq}}} = 10^{pK_w - pH_{eq}} \quad (0.5 \text{ p, ja izmantots decimālogaritms, arī der})$$

$$x = B_0 - B = 10^{-pK_w + pH_0} - 10^{-pK_w + pH_{eq}} \quad (0.5 \text{ p, ja izmantots decimālogaritms, arī der})$$

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{10^{-pK_w + pH_0} - 10^{-pK_w + pH_{eq}}} = \frac{10^{pK_w}}{10^{pH_0} - 10^{pH_{eq}}} \quad (0.5 \text{ p, ja izmantots decimālogaritms, arī der})$$

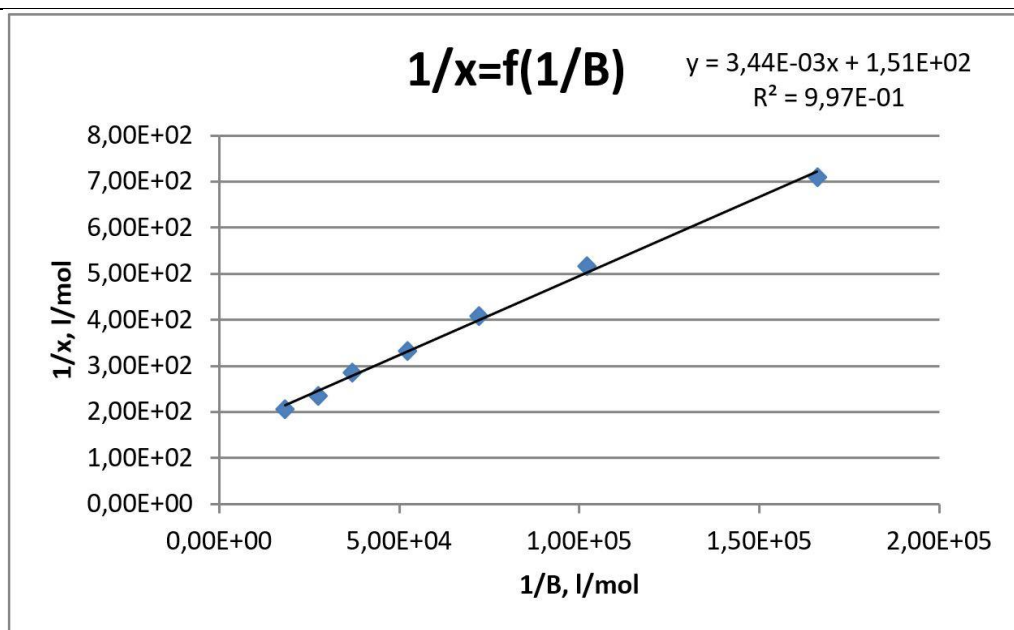
Eksp. nr.	0.2 M NaOH tilpums, ml	0.05 M NaCl tilpums, ml	pH <sub>0</sub>	pH <sub>eq</sub>	F(B), l/mol	F(x), l/mol
1	0.9	49.1	11.69	9.74	<b>1.82 · 10<sup>4</sup></b>	<b>2.06 · 10<sup>2</sup></b>
2	0.8	49.2	11.63	9.56	<b>2.75 · 10<sup>4</sup></b>	<b>2.36 · 10<sup>2</sup></b>
3	0.7	49.3	11.55	9.43	<b>3.72 · 10<sup>4</sup></b>	<b>2.84 · 10<sup>2</sup></b>
4	0.6	49.4	11.48	9.28	<b>5.25 · 10<sup>4</sup></b>	<b>3.33 · 10<sup>2</sup></b>
5	0.5	49.5	11.39	9.14	<b>7.24 · 10<sup>4</sup></b>	<b>4.10 · 10<sup>2</sup></b>
6	0.4	49.6	11.29	8.99	<b>1.02 · 10<sup>5</sup></b>	<b>5.15 · 10<sup>2</sup></b>
7	0.3	49.7	11.15	8.78	<b>1.66 · 10<sup>5</sup></b>	<b>7.11 · 10<sup>2</sup></b>

Katram šķīdumam tika pievienoti 40 mg *p*-hlorfenola līdz līdzsvara sasniegšanai. *p*-Hlorfenola molmasa: M = 128.56 g/mol. Visi eksperimenti veikti pie 25.0 °C.

4. Norādiet  $F(B)$  un  $F(x)$  mērvienības un papildiniet eksperimentālo datu tabulu (vismaz 4 eksperimentiem) un uzskicējiet grafiku (rūtiņu lapa ir uzdevumu komplekta beigās)  $F(x)$  atkarībai no  $F(B)$ , nosakiet taisnes virziena koeficientu un krustpunktu ar  $F(x)$  asi.

No grafika: virziena koeficients =  $k = 3.44 \cdot 10^{-3}$ , krustp. ar  $1/x$  asi =  $1.51 \cdot 10^2$ .

(1 p. par mērv., 2.p. par pareiziem ierakstiem tabulā, 2 p. par grafiku, 0.5 p. par taisnes koeficientu, 0.5 p. par krustp. ar  $1/x$  asi)



5. Izmantojot iegūto taisnes virziena koeficientu un krustpunktu ar  $F(x)$  asi, aprēķiniet skābes konstanti  $K_a$ , kur  $K_a = K_N K_W$ . Ja taisnes virziena koeficientu un krustpunktu ar  $F(x)$  asi neizdevās noteikt, pieņemiet, ka tie ir, attiecīgi,  $3,50 \cdot 10^{-3}$ , un  $1,50 \cdot 10^2$ .

$$A_0 = \frac{m}{MV} = \frac{4,0 \cdot 10^{-2}}{128,56 \cdot 5,00 \cdot 10^{-2}} = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l (1 p.)}$$

$$\text{virziena koeficients} = k = \frac{1}{K_N A_0} \Rightarrow K_N = \frac{1}{k A_0} = \frac{1}{3,44 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-3}} = 4,7 \cdot 10^4 \text{ (1 p.)}$$

$$K_a = K_N K_W = 4,7 \cdot 10^4 \cdot 10^{-14} = 4,7 \cdot 10^{-10} \text{ (0.5 p.)}$$

Iepriekš veiktā eksperimenta autori apgalvo, ka jonu spēks tiek uzturēts konstants visos augstāk minētajos eksperimentos. Jonu spēku aprēķina sekojoši:

$$I = 0,5 \sum_{i=0}^n c_i z_i^2,$$

kur  $c_i$  un  $z_i$ , attiecīgi, ir šķīdumā esošo jonu koncentrācijas.

6. Pierādiet, ka autoru apgalvojums ir patiess/nepatiess

$$I = 0,5(c_{Na^+} \cdot 1^2 + c_{Cl^-} \cdot 1^2 + c_{OH^-} \cdot 1^2) \text{ (0.5 p.)}$$

Tā kā šķīdums ir elektroniski neitrāls, tad ir spēkā sakarība:  $c_{Cl^-} + c_{OH^-} = c_{Na^+}$  (0.5 p)

Respektīvi  $I = c_{Na^+}$ , nātrija koncentrāciju var izteikt:

$$I = c_{Na^+} = \frac{0,2V + 0,05(50,0 - V)}{50,0} = \frac{2,5 + 0,15V}{50,0}, \text{ kur } V - \text{NaOH šķīduma tilpums (0.5 p.)}$$

Kā var ievērot no augstāk minētā vienādojuma, jonu spēks ir atkarīgs no pieliktā NaOH tilpuma, padarot to ne-konstantu, attiecīgi eksperimenta autoriem NAV taisnība (0.5 p)

p-Hlorfenola šķīdība ūdenī ir 2.7g / 100 ml.

7. Aprēķiniet anjona  $A^-$  moldaļu piesātinātā vielas šķīdumā. Veiciet piemērotus pieņēmumus. Ja neizdevās atrast skābes konstanti, pieņemiet, ka  $K_a = 10^{-9}$ .

$$\text{Molārā šķīdība} = s = \text{šķīdība} / \text{molmasa} = 27 \text{ [g/l]} / 128.56 \text{ [g/mol]} = 0.21 \text{ mol/l} \text{ (0.5 p)}$$

$$s = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \text{ (0.5 p)}$$

Tā kā p-hlorfenols ir vāja skābe, tad var pieņemt, ka anjona koncentrācija ir daudzkārt mazāka par neitrālās formas koncentrāciju  $[\text{HA}] \gg [\text{A}^-]$  un  $s \approx [\text{HA}]$  (1 p)

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{s} \text{ (0.5 p)}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a s} = \sqrt{4.7 * 10^{-10} * 0.21} = 1.0 * 10^{-5} \text{ M} \text{ (0.5 p)}$$

$$x_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} \text{ (0.5 p)}$$

$$x_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{4.7 * 10^{-10}}{1.0 * 10^{-5}} = 4.7 * 10^{-5} \text{ (kas atbilst pieņēmumam ) (0.5 p)}$$

Ja izmanto  $pK_a = 9.00$ , sanāk  $x_{\text{A}^-} = 1.5 * 10^{-4}$

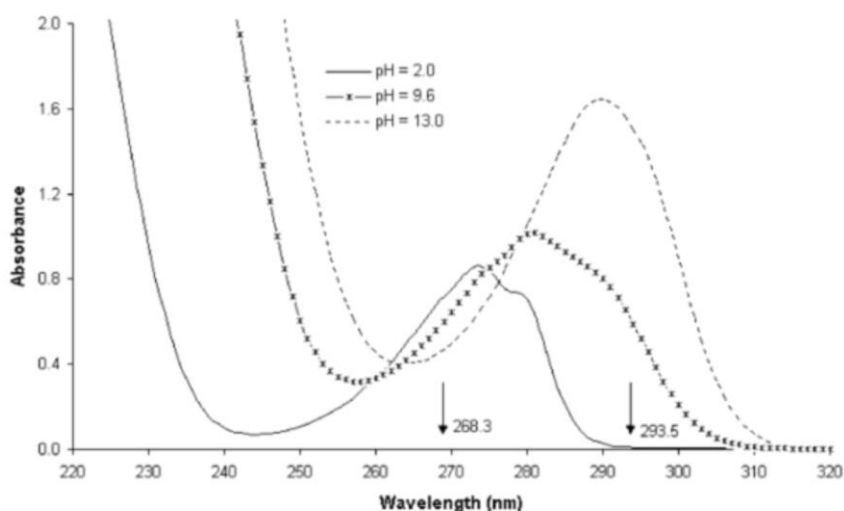


# ANALĪTISKĀ ĶĪMIJA Ω

## Divas tuvas skābes konstantes. (\*10%)

Analīt. ķīm. (*10%)	Jautājums	1	2	3	4	5	6	Summa	%
	Punkti	1	2	3	7	4	3	20	*10
	Rezultāts								

Rezorcīna (1,3-dihidroksibenzola) OH grupas ir simetriski novietotas benzola gredzenā un tām ir maz savstarpējās mijiedarbības. Lai noteiktu abas tā skābes konstantes, pielieto UV-spektroskopiju, Vispirms, vielas absorbcijas spektrs tiek uzņemts pie trīs dažādām pH vērtībām, iegūstot sekojošo

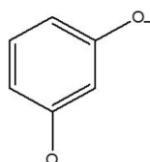


grafiku:

- Uzrādiet rezorcīna struktūras, kas visvairāk absorbē gaismu pie norādītajiem viļņu garumiem.

Absorbcijas maksimums pie 293.5

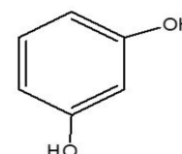
ir pie pH = 13.0



dominējošai formai :

Absorbcijas maksimums pie 268.3

ir pie pH = 2.0 domin. formai:



Kompleksām sistēmām var noteikt cik līdzsvāri dominē pie dažādiem pH attēlojot absorbcijas diagrammu, kur absorbcija pie viļņa garuma ir attēlota pret absorbciju pie cita viļņa garuma.

## Vārds, Uzvārds \_\_\_\_\_

2. Parādiet, ka sistēmai, kas sastāv no divām dažādām daļiņām absorbciju savstarpējā atkarība ir lineāra, pieņemiet, ka absorbcijas koeficienti nav atkarīgi no pH.

Absorbcijas pie dažādiem viļņu garumiem apzīmēsim ar  $A_1$  un  $A_2$ ; koncentrācijas ar  $c_1$  un  $c_2$ ; 1. daļiņas molārās absorbcijas koeficientu pie viena viļņa garuma -  $\varepsilon_1$ , otra -  $\varepsilon_2$ ; 2. daļiņas molārās absorbcijas koeficientu pie viena viļņa garuma -  $\varepsilon_3$ , otra -  $\varepsilon_4$  (citi apzīmējumi ir arī pieņemami);

Respektīvi:  $A_1 = \varepsilon_1lc_1 + \varepsilon_3lc_2$  un  $A_2 = \varepsilon_2lc_1 + \varepsilon_4lc_2$  (1 p.)

Atņemot vienādojumus iegūst:  $A_2 - A_1 = \varepsilon_2lc_1 + \varepsilon_4lc_2 - (\varepsilon_1lc_1 + \varepsilon_3lc_2)$  (0.5p)

Pārveidojot:  $A_2 = A_1 + lc_1(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + lc_2(\varepsilon_4 - \varepsilon_3)$ , kas ir lineāra sakarība (0.5 p)

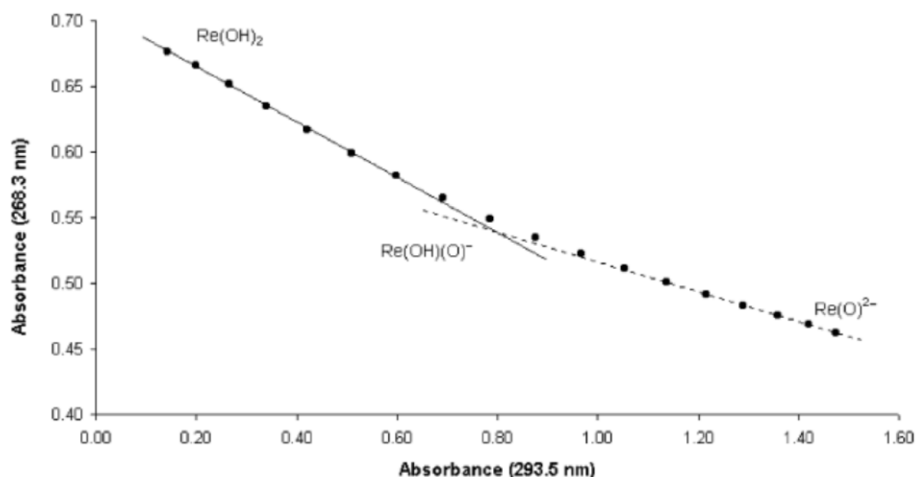
[ $y = x + b$ ]

(Jebkādas alternatīvas metodes/apzīmējumi/pārveidojumi, kas noved pie līdzīga rezultāta vērtējami ar pilniem punktiem)

Tika uzņemta paraugu absorbcija pie dažādiem pH un vienādas kopējās rezorcīna koncentrācijas, pie diviem dotajiem viļņu garumiem. Iegūtie dati apkopoti sekojošajā tabulā:

pH	Absorbcija		pH	Absorbcija	
	268.3 nm	293.5 nm		268.3 nm	293.5 nm
2.0	0.699	0.048	10.2	0.535	0.876
8.4	0.677	0.143	10.4	0.522	0.966
8.6	0.666	0.198	10.6	0.511	1.053
8.8	0.652	0.265	10.8	0.501	1.137
9.0	0.635	0.340	11.0	0.492	1.216
9.2	0.617	0.422	11.2	0.483	1.290
9.4	0.599	0.509	11.4	0.476	1.358
9.6	0.582	0.599	11.6	0.469	1.420
9.8	0.565	0.691	11.8	0.463	1.476
10.0	0.549	0.784	13.0	0.456	1.558

3. Uzskicējiet vienas absorbcijas atkarību no otras (ne obligāti atlikt visus punktus, bet esiet saprātīgi). Katru reizi, kad grafiks maina slīpumu, mainās dominējošais līdzsvars, aptuveni atzīmējiet dominējošās daļiņas dažādos grafika reģionos. (rūtiņu lapa ir uzdevumu komplekta beigās)



, kur  $\text{Re(OH)}_2$  - neitrāls rezorcīns;  $\text{Re(OH)(O}^-)$  - mono-deprotonēts rezorcīns;  $\text{Re(O)}^{2-}$  - divkārstī deprotonēts rezorcīns.

Rezorcīna pirmo skābes konstanti var atrast pēc sekojošā vienādojuma:

$$(A_\lambda - A_{\lambda,0}) * 10^{-pH} = -K_{a,1}A_\lambda + K_{a,1}A_{\lambda,1},$$

kur  $A_{\lambda,0}$  - neitrāla rezorcīna absorbcija tādos apstākļos, kad tas ir dominējošā daļiņa dotajā viļņa garumā,  $A_{\lambda,1}$  - ir mono-deprotonēta rezorcīna absorbcijas vērtība, kad tas ir dominējošā daļiņa dotajā viļņa garumā. Analogiski, otrai skābes konstantei ir spēkā:

$$(A_\lambda - A_{\lambda,1}) * 10^{-pH} = -K_{a,2}A_\lambda + K_{a,1}A_{\lambda,2},$$

kur  $A_{\lambda,2}$  - divkārstī deprotonēta rezorcīna absorbcijas vērtība, kad tas ir dominējošā daļiņa dotajā viļņa garumā.

#### 4. Nosakiet abas rezorcīna skābes konstantes.

Pie 268.3 nm  $A_{\lambda,0} = 0.699$  (absorbcija pie zemākā pH). (0.5 p)

Brīvi izvēlās divus punktus no reģiona  $\text{pH} \leq 10.0$ , lai atrastu pirmo skābes konstanti (0.5 p)

Pieņemsim, ka izvēlētas absorbcijas pie  $\text{pH}=8.4$  un  $8.6$  [citas arī, protams der],  $A_1 = 0.677$  un  $A_2 = 0.666$ ;

Ievietojot vienādojumā:  $(A_\lambda - A_{\lambda,0}) * 10^{-pH} = -K_{a,1}A_\lambda + K_{a,1}A_{\lambda,1}$ , iegūst vienādojumu sistēmu:

$$(0.677 - 0.699) * 10^{-8.4} = -K_{a,1} * 0.677 + K_{a,1}A_{\lambda,1} \quad \&$$

$$(0.666 - 0.699) * 10^{-8.6} = -K_{a,1} * 0.666 + K_{a,1}A_{\lambda,1} \quad (0.5 \text{ p.})$$

Var risināt kā vienād. sist., var pielīdzināt  $A_{\lambda,1}$ , iegūstot:

$$K_{a,1} = \frac{-0.22 * 10^{-8.4} + 0.33 * 10^{-8.6}}{0.666 - 0.677} = 4.3 * 10^{-10} \quad (1.5 \text{ p.})$$

Brīvi izvēlās divus punktus no reģiona  $\text{pH} \geq 10.0$ , lai atrastu otro skābes konstanti (0.5 p)

## Vārds, Uzvārds \_\_\_\_\_

Pieņemsim, ka izvēlētas absorbcijas pie  $pH=11.6$  un  $11.8$  [citas arī, protams der],  $A_1 = 0.469$  un  $A_2 = 0.666$ ;

Ievietojot vienādojumā:  $(A_\lambda - A_{\lambda,1}) * 10^{-pH} = -K_{a,2}A_\lambda + K_{a,1}A_{\lambda,2}$ , iegūst vienādojumu sistēmu:

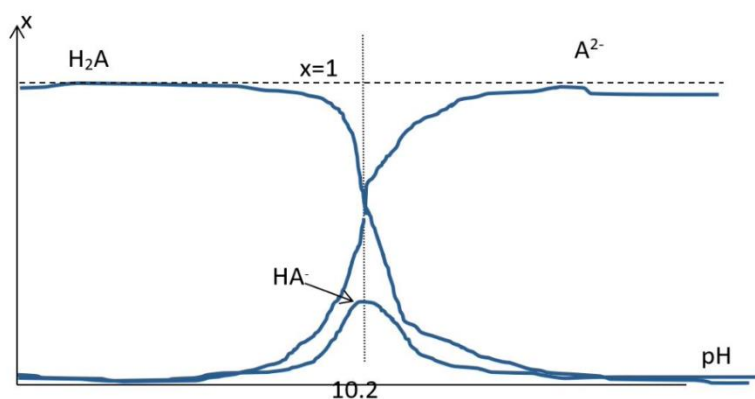
$$(0.469 - A_{\lambda,1}) * 10^{-11.6} = -K_{a,2} * 0.469 + 4.3 * 10^{-10} * A_{\lambda,2} \quad \&$$

$$(0.463 - A_{\lambda,1}) * 10^{-11.8} = -K_{a,2} * 0.463 + 4.3 * 10^{-10} * A_{\lambda,2} \quad (0.5 \text{ p.})$$

Var paņemt  $A_{\lambda,1}$  no iepriekšējā aprēķina, var pieņemt, ka pie  $293.5\text{nm}$   $A_{pH=13.0} = A_{\lambda,2}$  (0.5 p)

Var risināt kā vienād. sist., var pielīdzināt absorbcijas, iegūstot  $K_{a,2} = 8.8 * 10^{-12}$  (1.5 p.)

5. Aprēķiniet abu skābes konstanšu attiecību. Par ko tā liecina? Uzskicējiet (šeit, nevajag rūtiņu lapā) visu rezorcīna formu moldaļu atkarību no  $pH$ , neizmirstiet norādīt, kura līkne ir kura daļiņa. Ja skābes konstantes neizdevās aprēķināt, ko to attiecība var palīdzēt moldaļu attēlojumā no  $pH$ ?



$\frac{K_{a,1}}{K_{a,2}} \approx 50$ , tās ir ļoti tuvas. Tas

liecina, ka mono-deprotonētā forma nav dominējoša pie  $pH$  starp abām  $pK_a$  vērtībām (1 p.)

Tās koncentrācijas maksimums ir pie  $pH = \frac{1}{2}(pK_{a,1} + pK_{a,2}) = 10.2$  (1 p.)

(2 p.)

6. Rezorcīna šķīdība ir  $110 \text{ g} / 100 \text{ ml}$  ūdens, molmasa -  $110.0 \text{ g/mol}$ . Nosakiet piesātināta rezorcīna šķīduma ūdenī  $pH$ .

Molārā šķīdība =  $s = \text{šķīdība} / \text{molmasa} = 1100 \text{ [g/l]} / 110.0 \text{ [g/mol]} = 10 \text{ mol/l}$  (0.5 p)

Tā kā divkārti deprotonēta rezorcīna koncentrācija ir ļoti zema, otro disociāciju var neņemt vērā (0.5 p)

Respektīvi,  $s = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-]$  (0.5 p)

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{s - [\text{H}^+]}$$
 (0.5 p)

$$[\text{H}^+] = 6.56 * 10^{-5} \text{ M}$$
 (0.5 p)

$$pH = -\lg[\text{H}^+] = 4.18$$
 (0.5 p)

*Fun fact:* rezorcīna viršanas temperatūra ir  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ .