



Teorijas eksāmens

Skolēna kods:						L	V	0	
1	2	3	4	5	6				

**2017. gada 30. aprīlis
Viļņa, Lietuva**

1																	18	
1	1.00794 H 0.28															4.00260 He 1.40		
2	3 6.941 Li	4 9.01218 Be											5 10.811 B 0.89	6 12.011 C 0.77	7 14.0067 N 0.70	8 15.9994 O 0.66	9 18.9984 F 0.64	10 20.1797 Ne 1.50
3	11 22.9898 Na	12 24.3050 Mg											13 26.9815 Al	14 28.0855 Si 1.17	15 30.9738 P 1.10	16 32.066 S 1.04	17 35.4527 Cl 0.99	18 39.948 Ar 1.80
4	19 39.0983 K	20 40.078 Ca	21 44.9559 Sc	22 47.867 Ti 1.46	23 50.9415 V 1.33	24 51.9961 Cr 1.25	25 54.9381 Mn 1.37	26 55.845 Fe 1.24	27 58.9332 Co 1.25	28 58.6934 Ni 1.24	29 63.546 Cu 1.28	30 65.39 Zn 1.33	31 69.723 Ga 1.35	32 72.61 Ge 1.22	33 74.9216 As 1.20	34 78.96 Se 1.18	35 79.904 Br 1.14	36 83.80 Kr 1.90
5	37 85.4678 Rb	38 87.62 Sr	39 88.9059 Y	40 91.224 Zr 1.60	41 92.9064 Nb 1.43	42 95.94 Mo 1.37	43 (97.905) Tc 1.36	44 101.07 Ru 1.34	45 102.906 Rh 1.34	46 106.42 Pd 1.37	47 107.868 Ag 1.44	48 112.41 Cd 1.49	49 114.818 In 1.67	50 118.710 Sn 1.40	51 121.760 Sb 1.45	52 127.60 Te 1.37	53 126.904 I 1.33	54 131.29 Xe 2.10
6	55 132.905 Cs	56 137.327 Ba	57-71 La-Lu	72 178.49 Hf 1.59	73 180.948 Ta 1.43	74 183.84 W 1.37	75 186.207 Re 1.37	76 190.23 Os 1.35	77 192.217 Ir 1.36	78 195.08 Pt 1.38	79 196.967 Au 1.44	80 200.59 Hg 1.50	81 204.383 Tl 1.70	82 207.2 Pb 1.76	83 208.980 Bi 1.55	84 (208.98) Po 1.67	85 (210) At	86 (222.02) Rn 2.20
7	87 (223) Fr	88 (226.03) Ra 2.25	89-103 Ac-Lr	104 (261.11) Rf	105 (262.11) Db	106 (263.12) Sg	107 (262.12) Bh	108 (265) Hs	109 (266) Mt	110 (271) Ds	111 (272) Rg	112 (285) Cn	113 (284) Nh	114 (289) Fl	115 (288) Mc	116 (293) Lv	117 (294) Ts	118 (294) Og

Atomic number → 1
 Atomic weight ← 1.00794
 Atomic symbol ← **H**
 Covalent radius, Å ← 0.28

57 138.906 La 1.87	58 140.115 Ce 1.83	59 140.908 Pr 1.82	60 144.24 Nd 1.81	61 (144.91) Pm 1.83	62 150.36 Sm 1.80	63 151.965 Eu 2.04	64 157.25 Gd 1.79	65 158.925 Tb 1.76	66 162.50 Dy 1.75	67 164.930 Ho 1.74	68 167.26 Er 1.73	69 168.934 Tm 1.72	70 173.04 Yb 1.94	71 174.04 Lu 1.72
89 (227.03) Ac 1.88	90 232.038 Th 1.80	91 231.036 Pa 1.56	92 238.029 U 1.38	93 (237.05) Np 1.55	94 (244) Pu 1.59	95 (243.06) Am 1.73	96 (247.07) Cm 1.74	97 (247.07) Bk 1.72	98 (251.08) Cf 1.99	99 (252.08) Es 2.03	100 (257.10) Fm	101 (258.10) Md	102 (259.1) No	103 (260.1) Lr

Konstantes un formulas

Avagadro konstante, $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Bolcmaņa konstante, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Universālā gāzu konstante, $R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Gaismas ātrums, $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Planka konstante, $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Faradeja konstante, $F = 9.64853399 \times 10^4 \text{ C}$

Elektrona masa, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Standarta spiediens, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Atmosfēras spiediens, $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$

Absolūtā nulle Celsija skalā, 273.15 K

1 pikometrs (pm) = 10^{-12} m ; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$; nanometrs (nm) = 10^{-9} m

1 eV = $1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$

1 amu = $1.66053904 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Ideālās gāzes vienādojums: $PV = nRT$

Entalpija: $H = U - PV$

Gibsa enerģija: $G = H - TS$ $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

Entropijas izmaiņas: $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, kur q_{rev} ir siltums apgriezeniskā procesā

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ (ideālas gāzes izotermāla izplešanās)}$$

Nernsta vienādojums: $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$

Fotona enerģija: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Lamberta – Bēra likums: $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon b C$

Integrētie reakciju ātruma vienādojumi:

Nultās pakāpes $[A] = [A]_0 - kt$

Pirmās pakāpes $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$

Otrās pakāpes $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Arrēniusa vienādojums

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

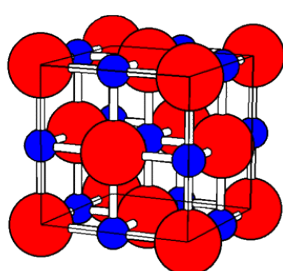
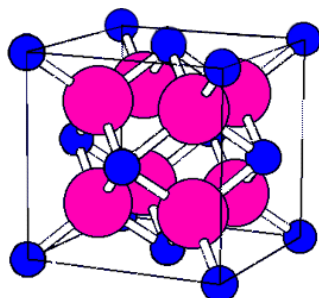
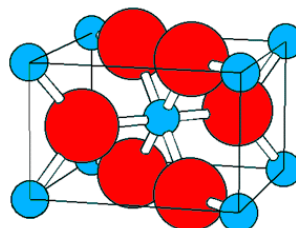
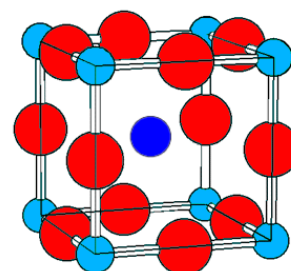
Vispārēji norādījumi

- Uz katras atbilžu lapas norādiet savu vārdu un skolēna kodu
- Jums ir 5 stundas lai izpildītu teorētiskā eksāmena uzdevumus. **Sāciet** tikai pēc **START** komandas.
- Jums **jābeidz** pildīt uzdevumi, izdzirdot **STOP** komandu.
- Neskaidrību gadījumā ir pieejama oficiālā angļu valodas versija salīdzināšanai.

--	--	--

1.uzdevums. Kristāls

8 punkti

**AB**3,34 g/cm³ $a = 4,81 \text{ \AA}$ **AC₂**3,18 g/cm³ $a = 5,46 \text{ \AA}$ **DB₂**4,25 g/cm³ $a = b = 4,59 \text{ \AA}$
 $c = 2,96 \text{ \AA}$ **ADB₃**3,98 g/cm³ $a = 3,84 \text{ \AA}$

Elementāršūnu attēli, blīvums un kristāliskā režģa parametri četriem kristāliem ir parādīti attēlā. Krāsains attēls būs pieejams atsevišķi.

a) Nosakiet katra jonu veida skaitu, rēķinot uz vienu elementāršūnu.

	AB	AC₂	DB₂	ADB₃
$n(\mathbf{A})$			–	
$n(\mathbf{B})$		–		
$n(\mathbf{C})$	–		–	–
$n(\mathbf{D})$	–	–		

b) Nosakiet jonu **A** un **D** koordinācijas skaitli (turpmāk – CN) katrā no kristāliem.

	AB	AC₂	DB₂	ADB₃
CN(A)			–	
CN(D)	–	–		

Vārds _____

Kods

--	--	--

c) Aprēķiniet katra savienojuma molmasu.

AB	
AC₂	
DB₂	
ADB₃	

d) Nosakiet atbilstošos elementus **A–D**.

A	B	C	D

--	--	--

2. uzdevums: Šķīdība

10 punkti

Zemāk dotajā tabulā ir parādīti vairāku metālu jonu rādiusi un metālu jonu reducēšanās standartpotenciāli (Me^{n+}/Me):

	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Cu^{2+}	Cu^+	Zn^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Ag^+	Hg^+
$r_+ / \text{Å}$	0,55	0,61	0,73	0,77	0,74	1,14	1,19	1,15	1,19
$E^\circ(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) / \text{V}$	-0,04	-0,45	+0,34	+0,52	-0,76	+0,85	-0,13	+0,80	+0,80

Entalpijas izmaiņas metālu jodīdu šķīšanas procesā ($\text{Me}_n(\text{s}) \rightarrow \text{Me}^{n+}(\text{aq}) + n\text{I}^-(\text{aq})$) aptuveni var novērtēt pēc Latimēra un Kapustinska vienādojumiem:

$$\Delta H_{\text{solv}} = A \cdot \frac{|z_+|^2}{r_+ + r_0} + n\Delta H_{\text{hyd}}(\text{I}^-) - B \cdot \frac{v \cdot |z_+| \cdot |z_-|}{r_+ + r_-}$$

kur $A = -610 \text{ kJ Å/mol}$, $B = -1080 \text{ kJ Å/mol}$, $r_0 = 0,50 \text{ Å}$, v ir jonu skaits empīriskajā formulā, z_+ un z_- attiecīgi ir katjona un anjona lādiņi, r_+ un r_- attiecīgi ir katjona un anjona rādiusi, izteikti Å, $\Delta H_{\text{hyd}}(\text{I}^-) = -308 \text{ kJ/mol}$. Jodīdiona rādiuss ir $2,06 \text{ Å}$.

Entropijas izmaiņu metālu jodīdu šķīšanas procesam var novērtēt lietojot Sakuras-Tedora un Povela-Latimēra vienādojumu:

$$\Delta S_{\text{solv}} = C + n\Delta S_{\text{hyd}}(\text{I}^-) - D \cdot \frac{|z_+|}{(r_+ + r_{\text{dip}})^2} - E \cdot \ln M_+$$

kur konstantes $C = 88 \text{ J/(mol K)}$, $D = 644 \text{ J Å}^2\text{/(mol K)}$, $r_{\text{dip}} = 1,30 \text{ Å}$, $E = 12,5 \text{ J/(mol K)}$, M ir katjona molmasa, izteikta g/mol, $\Delta S_{\text{hyd}}(\text{I}^-) = -58,1 \text{ J/(mol K)}$.

a) Pierādi ar atbilstošiem aprēķiniem, ka CuI $\Delta G_{\text{solv}} > 0$, bet CuI_2 $\Delta G_{\text{solv}} < 0$.

CuI	
-----	--

Vārds _____

Kods

--	--	--

CuI₂

b) Atzīmējiet ar X, kuri no dotajiem metālu jodīdiem praktiski nešķīst ūdenī.

Fel ₂	CuI	ZnI ₂	HgI ₂	PbI ₂	AgI	HgI

Ūdens šķīdumā Cu²⁺ un Fe³⁺ joni var oksidēt I⁻ par I₂, E^o_{red.}(I₂/I⁻) = 0,535 V.

c) Aprēķiniet Fe³⁺/Fe²⁺ reducēšanās standartpotenciālu un pierādiet, ka standartapstākļos I⁻ oksidēšanās (par I₂) Fe³⁺ jonu klātienē ir patvaļīgs (spontāns) process.

Vārds _____

Kods

--	--	--

- d) Aprēķiniet $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ reducēšanās standartpotenciālu un pierādiet, ka I^- oksidēšanās (par I_2) Cu^{2+} jonu klātienē standartapstākļos ir patvaļīgs (spontāns) process, $K_{\text{sp}}(\text{CuI}) = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

Piecās mēģenēs **A-E** atrodas 0,1 M šādu vielu šķīdumi: AgNO_3 , CuSO_4 , FeCl_3 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, KI . Šķīdumus pa pāriem salēja kopā un tabulā pierakstīja novērojumus. (N = nogulsnes, Š = šķīdums)

	A	B	C	D	E
A	–				
B	oranži-sarkanas N	–			
C	dzeltenas N un brūns Š	–	–		
D	brūns Š	–	–	–	
E	gaiši dzeltenas N	–	–	baltas N	–

- e) Nosakiet, kura no vielām atradās katrā no mēģenēm **A-E** un uzrakstiet reakciju vienādojumus visām augstāk dotajā tabulā norādītajām reakcijām.

A	B	C	D	E
Oranži-sarkano N veidošanās				

Vārds _____

Kods

--	--	--

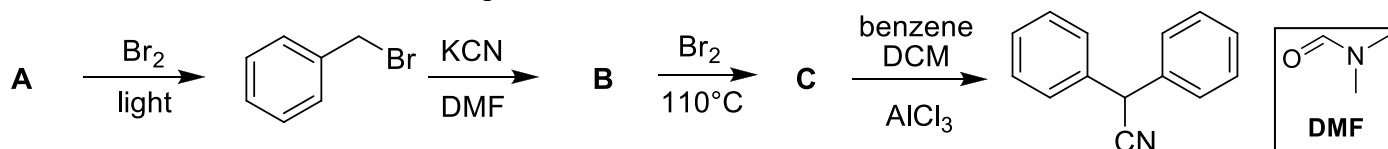
Dzelteno N un brūnā Š veidošanās	
Brūnā Š veidošanās	
Gaiši dzelteno N veidošanās	
Balto N veidošanās	

3. uzdevums. Analeptiķi

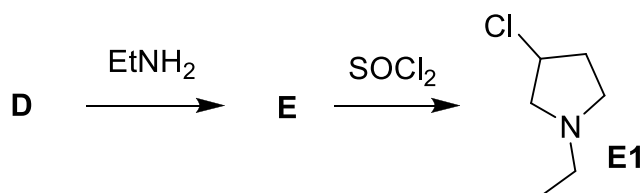
9 punkti

Ir labi zināms, ka cilvēki, kuri ir saindējušies ar depresantiem, mēdz pārstāt elpot un var pat nomirt. To izraisa elpošanas centra depresija cilvēka smadzenēs. Analeptiķi (elpošanas stimulatori), kā piemēram, Doksaprams var palīdzēt šādā situācijā, ja tiek injicēti. Zemāk norādītas divas sintēžu shēmas, kurās tiek iegūti galvenie Doksaprama ražošanas komponenti.

1) Pabeidziet sintēzes shēmu, aizpildot tukšās vietas:



A	B	C



D	E

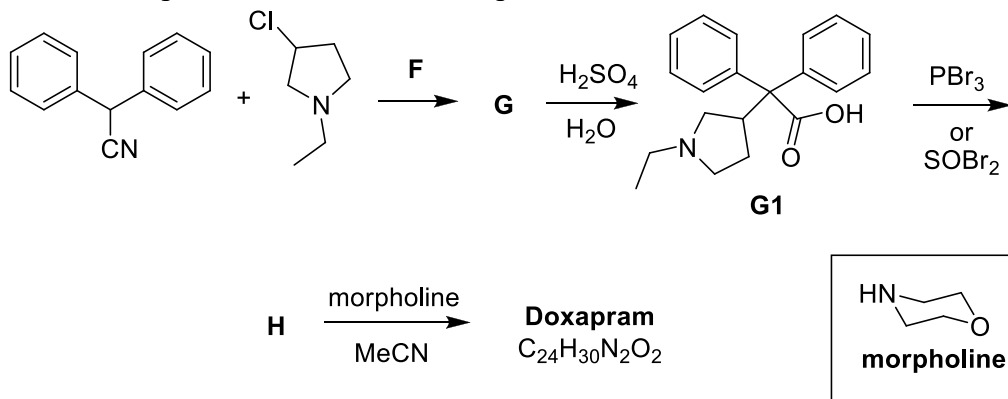
Vārds _____

Kods

--	--	--

- 2) Kāpēc pirmajā reakcijā ir nepieciešama gaisma?
- Reakcija notiek ātrāk.
 - Gaisma rada radikāļus.
 - Gaismai nav nekādas ietekmes uz reakciju.
 - a un b ir pareizi.
 - Visi augstāk minētie ir pareizi.
- 3) Vai savienojums **E1** būs racēmisks, ja tiek lietots tīrs enantiomērs **D**?
- Jā
 - Nē
 - Savienojumam **E1** nav stereocentru.

4) Pabeidziet Doksaprama sintēzes shēmu, aizpildot tukšās vietas:



*Savienojums **H** nav **skābs** un nav arī **bāzisks**.

*Doksapramā visi oglekļi pie morfolīna slāpekļa ir sp^3 hibridizēti.

G	H	Doksaprams

- 5) Kādi būtu piemērotākie apstākļi reakcijai **F**:
- HCl/MeOH
 - KO^tBu/THF
 - Bišu vasks un nafta
 - BF₃·Et₂O

Vārds _____

Kods

--	--	--

6) Uzzīmējiet mehānismu pārvērtībai **G1** → **H**

7) Kādi blakusprodukti rastos, ja solī **G1** → **H** lietotu SOBr_2 ?

8) Vai Doksaprams ir Luisa **skābe**, **bāze** vai **amfiprots (amfotērs) savienojums** (pasvītrojiet pareizo atbildi)?

9) Kāda tipa reakcija ir **G2** → **Doxapram**?

- a) $\text{S}_\text{N}2$
- b) $\text{S}_\text{N}1$
- c) E1C_b
- d) $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$

10) Ar * atzīmējiet visus hirālos centrus (ja tādi ir) **visos** uzdevumā esošajos savienojumos (gan dotajos, gan jūsu piedāvātajos).

Vārds _____

Kods

--	--	--

4. uzdevums. Niķeļa “amzierības”

11 punkti

Rakņājoties pa savām vecajām atvilktnēm, skolēns vārdā Dominykas (kuru draugi bija iesaukuši par Chemynykas) atrada pudeli ar zaļu kristālisku vielu, kurai virsū uzrakstīts $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Nespēdams sagaidīt pavasari un apburts ar šī savienojuma zaļo krāsu, Chemynykas nolēma veikt pāris eksperimentus ar šo materiālu.

Pēc savienojuma izšķīdināšanas ūdenī, viņš apstrādāja šķīdumu ar koncentrētu amonjaka šķīdumu, kura smaka pamodinātu pat dziļāko ziemas miega gulētāju. Reakcijas gaitā radās krāsains metāla – amīna komplekss.



Reakcijā izveidojās vairāki kristāli, kuri tika nfiltrēti, izšķīdināti 5 mL ūdens, šķīdumu pārlēja fotometra kivetē un kiveti ievietoja spektrofotometrā. Pēc UV-VIS spektra uzņemšanas, Chemynykas novēroja, ka pati intensīvākā absorbcijas josla ir pie 394 nm viļņa garuma. Lai izpētītu šo materiālu vairāk, viņš nolēma turpināt fotometrisko analīzi.

Līdz ar to, viņš izšķīdināja 0,2017 g iegūto krāsaino kristālu 10,0 mL ūdens un pārlēja šo šķīdumu fotometra kivetē ar 5,00 cm optisko ceļa garumu. Fotometrs uzrādīja, ka šķīdums laiž cauri tikai 0,7 % gaismas. Zinādams, ka fotometrs šādā skalā nav īpaši precīzs, viņš pārnesa šķīdumu no kivetes mērkolbā, atšķaidīja to līdz 25,0 mL un atkal pārnesa 10,0 mL iegūtā šķīduma tajā pašā fotometra kivetē. Šoreiz iekārta uzrādīja, ka šķīdums laiž cauri 13,5 % gaismas.

4.1. Aprēķiniet molārās absorbcijas koeficientu analizētajam materiālam:

Vārds _____

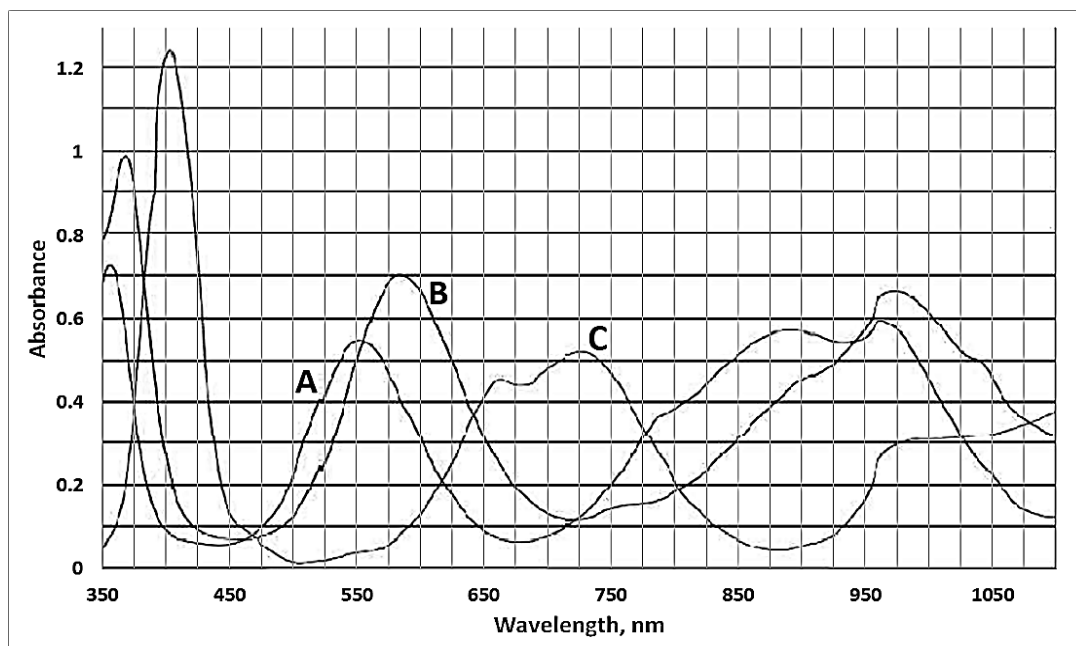
Kods

--	--	--

Krāsu aplis ir ļoti vienkāršots, taču efektīvs vizuālais rīks lai prognozētu absorbcijas joslas nelietojot spektrofotometru.

4.2. Apskatiet 1. att. Nosakiet un atzīmējiet krāsas savienojumiem A, B un C.

	Krāsa	Savienojums A	Savienojums B	Savienojums C
	Sarkana (Red)	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
	Oranža (Orange)	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
	Dzeltena (Yellow)	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
	Zaļa (Green)	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
	Zila (Blue)	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
	Violeta (Violet)	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>



1. att. Absorbcijas spektrs oktaedrāliem Ni(II) koordinācijas savienojumiem: A - $[Ni(en)_3]^{2+}$ (en – etilēndiamīns), B - $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, C - $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

Vārds _____

Kods

--	--	--

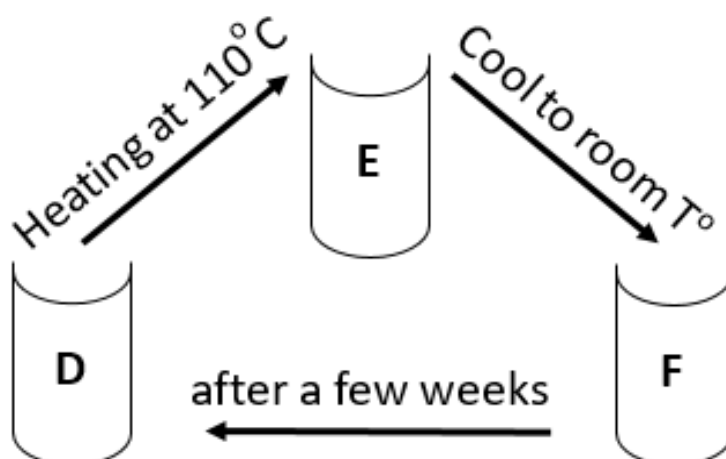
Koordinācijas savienojumiem ar oktaedrālu ģeometriju UV-VIS spektrā parasti parādās trīs absorbcijas joslas: ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$, ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ un $T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$. (dotas pēc elektronu pārejas enerģijas (transition energy) dilstošā secībā).

4.3. Aprēķiniet starpību starp ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ pārejas enerģijām kompleksiem $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ (en – etilēndiamīns) (savienojums A) un $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (savienojums B), norādot atbildi elektronvoltos (eV).

Pēc tam, Cheminykas sildīja $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sāli, lai aizvāktu ūdeni un apstrādājot to ar sausu dimetilamonija hlorīdu, ieguva citu savienojumu - $((\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2)_2[\text{NiCl}_4]$ - dimetilamonija tetrahloroniķelāts(II), kur niķeļa koordinācijas skaitlis ir 6.

Pabeidzis sintēzi, viņš paņēma nedaudz materiāla analīzēm, taču bezatbildīgi atstāja atlikušo materiālu uz plītiņas. Kad temperatūra sasniedza 110°C , savienojuma krāsa mainījās no sarkanas (savienojums D) uz tumši zilu (savienojums E). Cheminykas to ātri pamanīja un izslēdza plītiņu. Viņš pēc tam novēroja, ka kamēr savienojums atdzisa līdz istabas temperatūrai, tā krāsa mainījās no zilās uz dzeltenu (savienojums F). Turklāt, pēc divu nedēļu glabāšanas istabas temperatūrā tā nomainījās atpakaļ uz oriģinālo sarkano krāsu.

Šis fenomens viņu ieinteresēja, tāpēc Cheminykas izpētīja literatūru un atrada, ka materiāli ar spēju apgriezeniski mainīt krāsu atkarībā no temperatūras saucās termohromi, un pats fenomens saucās termohromisms. Viņš izvirzīja pāris hipotēzes lai izskaidrotu savienojuma $((\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2)_2[\text{NiCl}_4]$ termohromās īpašības



Vārds _____

Kods

--	--	--

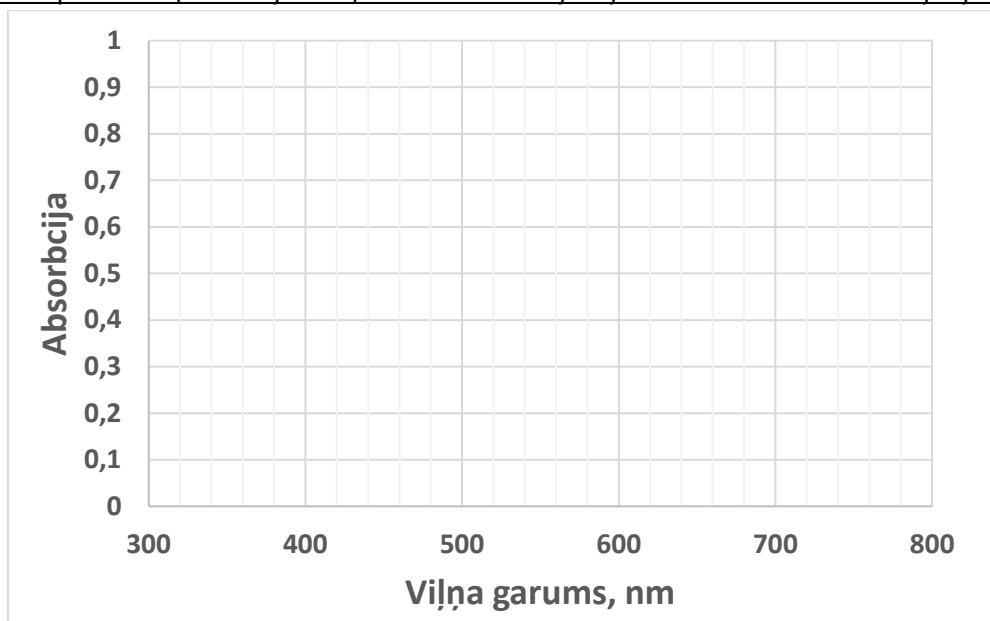
4.4. Kurš no dotajiem apgalvojumiem vislabāk apraksta savienojuma $((\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2)_2[\text{NiCl}_4]$ krāsas mainu karsējot?

- Palielinot temperatūru, materiālam tiek pievadīts pietiekami daudz enerģijas, lai pārvarētu kristālrežģa pārkārtošanās aktivācijas enerģiju un radītu termodinamiski stabilāku $((\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2)_2[\text{NiCl}_4]$ stereoizomēru.
- Notiek organisko ligandu sadalīšanās reakcija un mainās koordinācijas savienojuma ķīmiskais sastāvs.
- Palielinātās temperatūras dēļ tiek pavājinātas ūdeņraža saites un tiek izjaukta bezgalīgā divdimensionālā struktūra, kā arī veidojas pāreja no oktaedrālas uz tetraedrālu ģeometriju.
- Temperatūra ierosina elektronus Ni^{2+} *d* orbitālēs, atļaujot elektronu pārejas aizliegtās zonas platumā (semiconductor bandgap).

4.5. Uzzīmējiet visus iespējamus savienojuma $((\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2)_2[\text{NiCl}_4]$ stereoizomērus. Ja ir kādi optiski aktīvi stereoizomēri (enantiomēri) – atzīmējiet tos.

--	--	--

4.6. Shematiski attēlojiet absorbcijas spektru termohromam niķeļa koordinācijas savienojumam pirms karsēšanas (savienojums D), termohromās pārejas temperatūrā (savienojums E) un pēc atdzesēšanas līdz istabas temperatūrai (savienojums F). Katram savienojam jāzīmē tikai viena absorbcijas josla.



4.7. Kuru secinājumu no tālāk minētajiem var izdarīt pēc augstāk uzzīmētā absorbcijas spektra:

Salīdzinot ar $((\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2)_2[\text{NiCl}_4]$ termohromās pārejas temperatūrā, pēc atdzesēšanas līdz istabas temperatūrai, nepieciešamā enerģija $d-d$ elektronu pārejai ir:

- Zemāka nekā termohromās pārejas temperatūrā
- Augstāka nekā termohromās pārejas temperatūrā
- Tāda pati kā termohromās pārejas temperatūrā

Vārds _____

Kods

--	--	--

Visbeidzot, Cheminykas nolēma apstrādāt termohromu niķeļa kompleksu ar bromu un etilēndiamīnu ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, en), kas ir populārs bidentāts ligands koordinācijas ķīmijā. Viņš ieguva savienojumu $[\text{NiBrCl}(\text{en})_2]$, kura koordinācijas skaitlis ir 6.

4.8. Uzzīmējiet visus iespējamus stereoizomērus savienojumam $[\text{NiBrCl}(\text{en})_2]$. Ja iespējami kādi optiski aktīvi stereoizomēri (enantiomēri) – atzīmējiet to pārus.

--	--	--

5. uzdevums. Tīrot naftas vadus

11 punkti

Tā kā mūsdienās naftas platformas tiek ierīkotas aizvien tālāk no krasta un cauruļvadi ir dziļāk okeānā, kur ūdens temperatūra ir zemāka, tas izraisa parafīna, asfaltēna un dažādu hidrātu nogulsnešanos uz cauruļvadu sienām. Izveidojušos vaskveida nogulšņu notīrīšana no cauruļvadiem lietojot speciālas iekārtas un nirējus, kas trenēti darbam dziļi okeāna dzīlēs ir dārga.

Kā lētāka alternatīva, lai cīnītos ar parafīna nogulšņu veidošanos ir tā izkausēšana, lietojot ķīmiskajā reakcijā izdalīto siltumu. Kā viena no piemērotām reakcijām parafīna kausēšanai ir reakcija starp amonija hlorīdu un nātrija nitrītu:

1. Pabeidziet reakcijas vienādojumu, izlieciet koeficientus (reakcija 1):



un aprēķiniet reakcijas entalpijas izmaiņu standartapstākļos, ja zināmas savienojumu veidošanās entalpijas: $-359,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ nātrija nitrītam, $-314,43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ amonija hlorīdam, $-411,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ nātrija hlorīdam un $-285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ūdenim.

2. Ir noteikts, ka reakcijas 1 līdzsvara konstante ir aptuveni $K = 10^{60}$. Balstoties uz šo informāciju un iepriekš veiktajiem aprēķiniem, izvēlieties vienu vispareizāko atbildi.
- reakcija ir endotermiska un apgriezeniska;
 - reakcija ir eksotermiska un neapgriezeniska;
 - reakcija ir endotermiska un neapgriezeniska;
 - reakcija ir eksotermiska un apgriezeniska.

Ja reakciju 1 plāno izmantot naftas rūpniecībā, tad būtu nepieciešams noskaidrot reakcijas mehānismu. Dažādas zinātniskās grupas ir piedāvājušas vairākus mehānisma variantus. Piemēram zinātnieku grupa I raksta, ka reakcija ir otrās pakāpes un tās ātrumu nosakošā stadija ir nitrozil-jona (NO^+) reakcija ar molekulāru amonjaku (NH_3), kamēr cita zinātnieku grupa II, raksta, ka tā ir trešās pakāpes reakcija, kuras ātrumu nosaka N_2O_3 (kas radies no HNO_2) uzbrukums NH_3 .

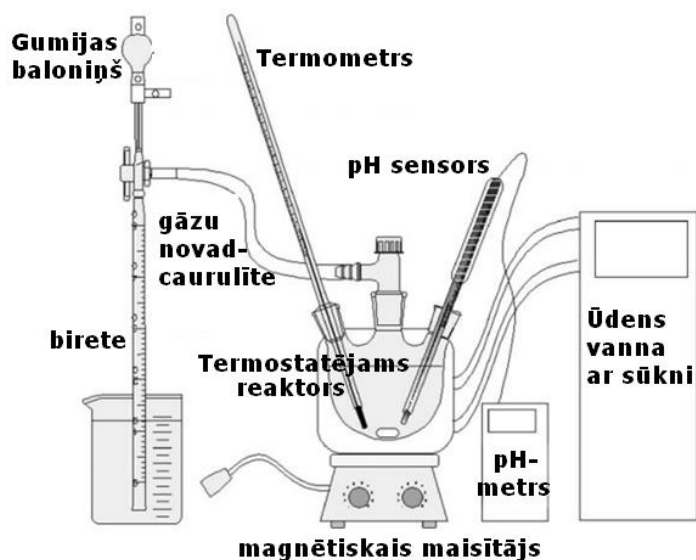
3. Uzzīmējiet visu minēto daļiņu Luisa struktūras, gadījumā ja eksistē rezonanses struktūras – uzzīmējiet tās:

NH_3	NO^+
---------------	---------------

--	--	--

HNO ₂	N ₂ O ₃
------------------	-------------------------------

Cita zinātnieku grupa (apzīmēsim to kā grupu III) atkārtoja un modificēja eksperimentus, ko veica grupas I un II. Savam eksperimentam viņi ņēma 150 mL nātrija nitrīta šķīduma un 150 mL amonija hlorīda šķīduma un sajauca tos dažādās temperatūrās un pie dažāda pH (pH nodrošināja pa pilienam pievienojot pēc vajadzības HCl vai NaOH šķīdumus). Pirms reakcijas iekārta tika izpūsta ar slāpekli, lai samazinātu iespējamo blakusreakciju varbūtību. Reakcijas 1 kinētikas pētījumos izmantotā iekārta shematiski ir parādīta 1. attēlā.



1. attēls

4. Kuras no dotajām reakcijām notiek kā blakusreakcijas, ja pH ir robežās no 3 līdz 7. Izvēlieties vienu vai vairākas pareizas atbildes.
- $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$
 - $2\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ($\text{pK}_a(\text{NH}_4^+) = 9,25$)
 - $\text{NaNO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NaNO}_3$

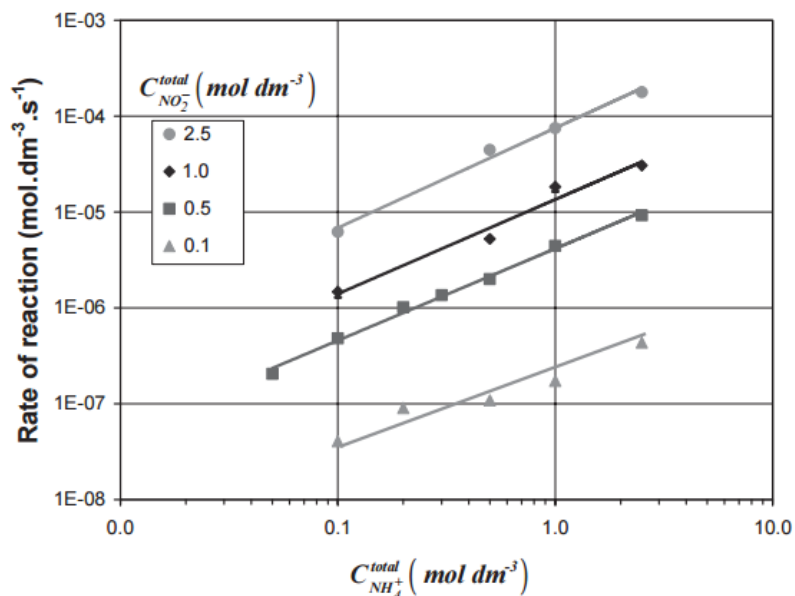
Ja novērs blakusreakciju norisi, tad reakcijas ātrumu var pētīt, mērot izdalījušās gāzes tilpumu atkarībā no laika.

5. Izvediet vai uzrakstiet reakcijas 1 ātruma vienādojumu kā funkciju no gāzes tilpuma, lietojiet standarta apzīmējumus mainīgajiem.

$$\frac{dC}{dt} = \text{reakcijas ātrums} =$$

--	--	--

Izmērītie reakcijas ātrumi pie dažādām amonija jonu un nitrītjonu koncentrācijām tika attēloti grafiski, grafiks parādīts 2. attēlā (25°C temperatūrā pie pH = 5). Lietojot doto grafiku, noteikt reakcijas pakāpi attiecībā pret katru no reaģentiem.

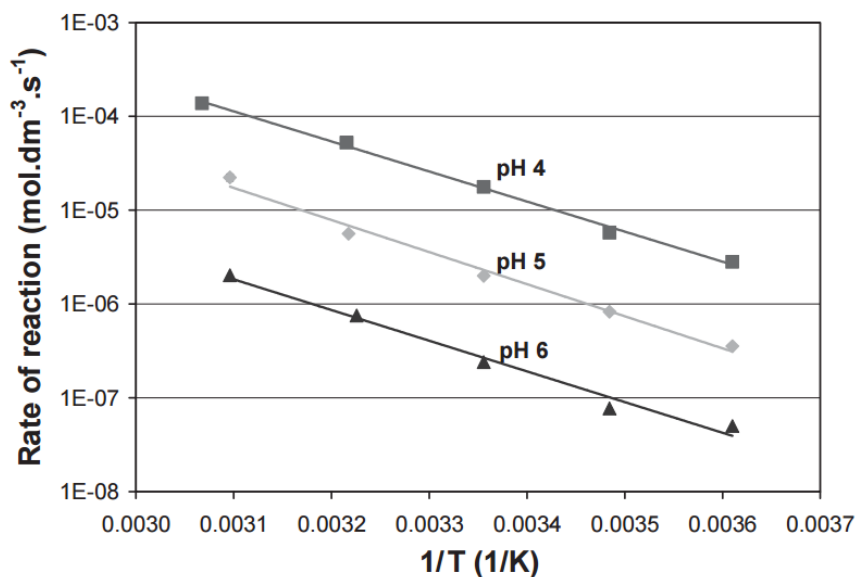


2. attēls

6. Reakcijas pakāpe attiecībā pret amonija joniem (amonija hlorīdu) _____
7. Reakcijas pakāpe attiecībā pret nitrītjoniem (slāpekļpaskābi) _____
8. Nosakiet ātruma konstantes mērvienības (25°C temperatūrā, pH = 5).

Reakcijas ātrumu turpināja pētīt 4-50°C temperatūrā kā funkciju no temperatūras, šim nolūkam pagatavojot reakcijas maisījumu no amonija hlorīda un nātrija nitrīta, kurā katra reaģenta sākotnējā koncentrācija bija 0.5 mol·dm⁻³, bet pH bija 4, 5 un 6. Kā sagaidāms, reakcijas ātruma atkarību no temperatūras apraksta Arrēniusa vienādojums, atbilstošie mērījumu rezultāti parādīti 3. attēlā.

--	--	--



3. attēls

9. Izmantojot dotos datus, noteikt reakcijas aktivācijas enerģiju!

Zinātnieku grupa III turpināja reakcijas pētījumus ar mērķi noteikt reakcijas mehānismu. Sākotnēji viņi pieņēma, ka divi reakcijas produkti N_2 un H_2O veidojas ātrā stadijā sadaloties starpsavienojumam un tad piedāvāja dažādus mehānismus kā starpsavienojums varētu veidoties no sākotnējām izejvielām – NH_3 un HNO_2 vai to atvasinājumiem. Var uzskatīt, ka nitrozamīns $H_2N-N=O$ ir visvarbūtīgākais savienojums, kas sadaloties veidotu minētos reakcijas produktus.

10. Piedāvājiēt iespējamo nitrozamīna sadalīšanās mehānismu:

Ir vairākas iespējas kā nitrozamīns var veidoties no sākotnējiem reaģentiem. Lai noteiktu varbūtīgāko no iespējamajiem nitrozamīna veidošanās scenārijiem, var salīdzināt šķietamās Arrēniusa aktivācijas enerģijas (E^*) ar eksperimentāli noteikto reakcijas aktivācijas enerģiju (E). Ja neizrēķināji aktivācijas enerģiju 9. jautājumā, eksperimentāli noteikto aktivācijas enerģiju pieņem par 60 kJ/mol .

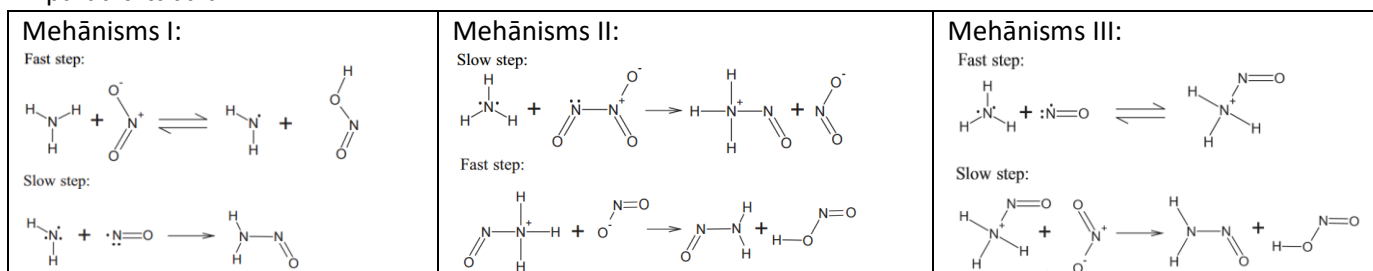
Šķietamo aktivācijas enerģiju var noteikt, izmantojot molekulāro modelēšanu:

$$E^* = \Delta H^* + RT$$

kur ΔH^* - reakcijas lēnākās stadijas entalpija, R – universālā gāzu konstante, T – temperatūra.

11. Eksperimentāli ir pierādīts, ka ūdens šķīdumā HNO_2 ir līdzsvarā ar N_2O_3 , NO un NO_2 . Uzraksti reakciju vienādojumus, kas raksturotu šāda līdzsvara pastāvēšanu.

Zinātnieki pēc tam piedāvāja dažādus mehānismus, nitrozamīna iegūšanai. Trīs no iespējamajiem mehānismiem ir parādīti tabulā:



12. Katram no piedāvātajiem mehānisma variantiem uzraksti ātruma izteiksmi, izsakot reakcijas ātrumu ar HNO_2 un NH_3 koncentrācijām. Parādi spriedumu gaitu. Komentē katru no mehānismiem vai tas atbilst eksperimentālajiem novērojumiem.

Mehānisms I:

Mehānisms II:

Vārds _____

Kods

--	--	--

Mehānisms III:

13. Kurš no dotajiem trim reakcijas mehānismiem varētu būt pareizais, ja salīdzina šķietamās reakcijas Arrēniusa aktivācijas enerģijas visos gadījumos standartapstākļos (25°C)?

Saišu entalpijas:

N-H 391 kJ · mol⁻¹

H-H 432 kJ · mol⁻¹

N-N 163 kJ · mol⁻¹

N-O 201 kJ · mol⁻¹

N=N 418 kJ · mol⁻¹

N=O 607 kJ · mol⁻¹

O=O 495 kJ · mol⁻¹

O-H 467 kJ · mol⁻¹

N≡N 941 kJ · mol⁻¹

Vārds _____

Kods

--	--	--

Vārds _____

Kods

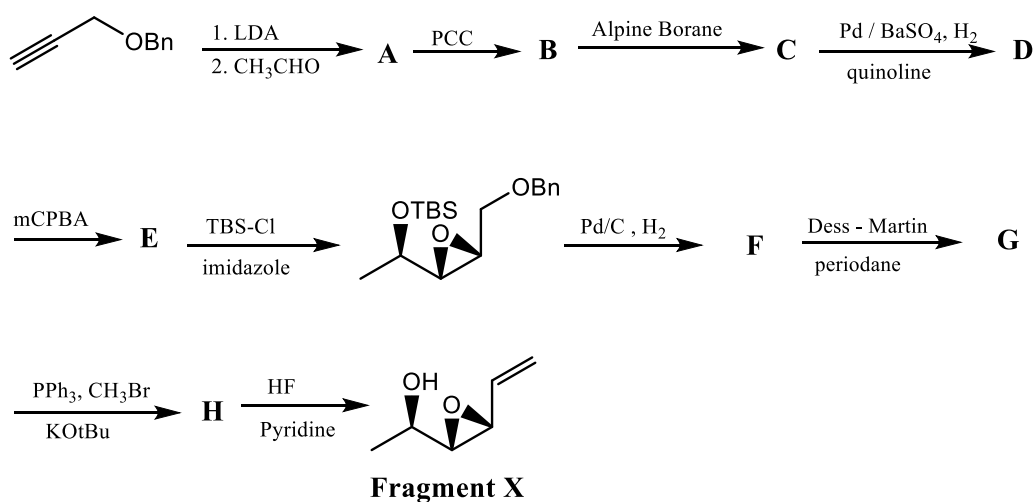
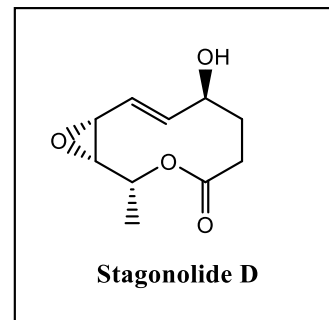
--	--	--

6. uzdevums. Stagonolīda D sintēze

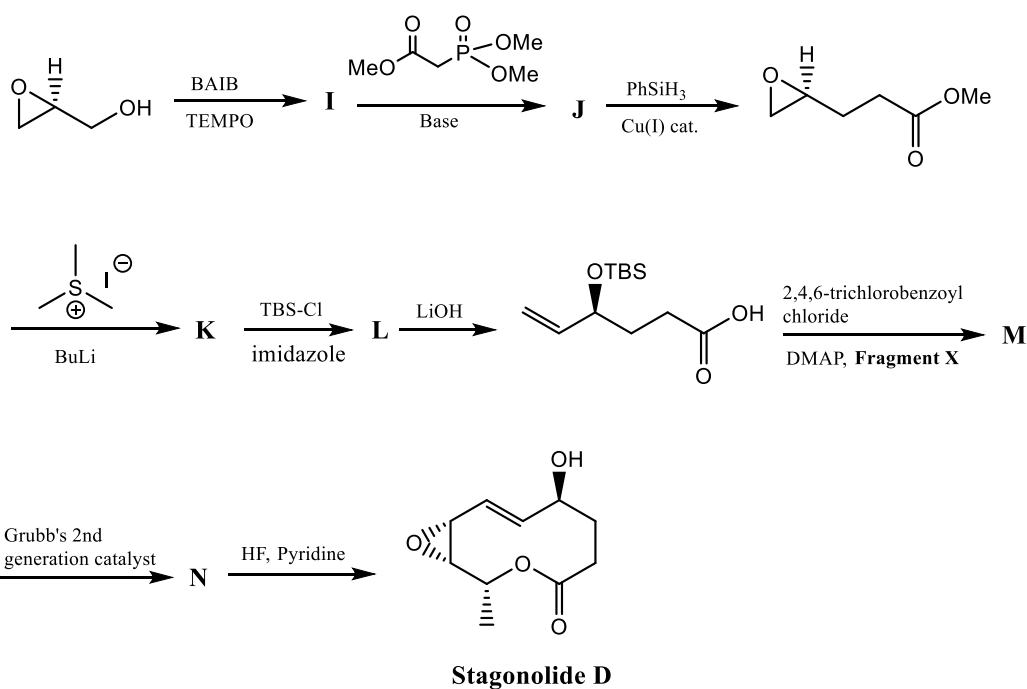
11 punkti

Pēdējo 10 gadu laikā ir radusies ārkārtīgi liela interese par 10-locekļu makrolīdiem. Viens šāds makrolīds ir Stagonolīds D, kuru 2007. gadā izdalīja no sēnes *Stagnospora Cirsii*. Stagonolīds D rada narkotiskas plaisas uz lapām un uzrāda potenciālu herbicīda aktivitāti. Šajā uzdevumā tiks apskatīta Stagonolīda D sintēze.

Lai uzsintezētu Stagonolīdu D, vispirms ir jāiegūst fragments X, kura sintēze ir parādīta zemāk. *Alpine Borane* ir enantioselektīvs reducētājs.

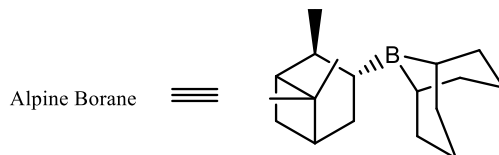
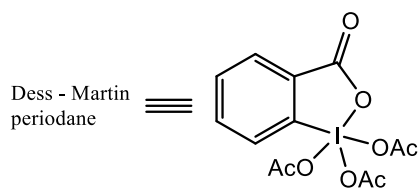


Iegūtais fragments tiek tālāk lietots Stagonolīda D sintēzē, kurā kā galvenais solis tiek lietota gredzena aiztaisīšanās metatēze (*Ring Closing Metathesis*).

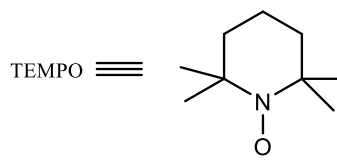
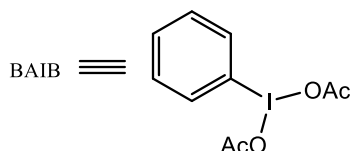


--	--	--

Reagents and abbreviations



PCC - pyridinium chlorochromate



1. Nosakiet struktūras savienojumiem **A – N**. Kur nepieciešams, norādiet stereoķīmiju.

A	B	C
D	E	F
G	H	I

Vārds _____

Kods

--	--	--

<i>J</i>	<i>K</i>	<i>L</i>
----------	----------	----------

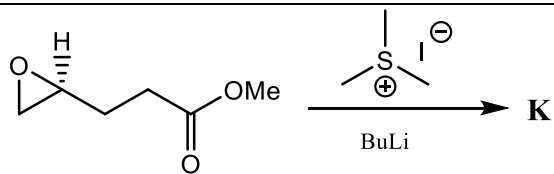
<i>M</i>	<i>N</i>
----------	----------

Vārds _____

Kods

--	--	--

2. Uzzīmējiet mehānismu reakcijai, kurā tiek sintezēts savienojums **K**.



Vārds _____

Kods

--	--	--

3. Uzzīmējiet mehānismu pārvērtībai **F** -> **G**.

