

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--



26. BALTIJAS VALSTU ĶĪMIJAS OLIMPIĀDE

Rīga, Latvija
2018. gada 13.-15. aprīlis

TEORIJAS UZDEVUMI



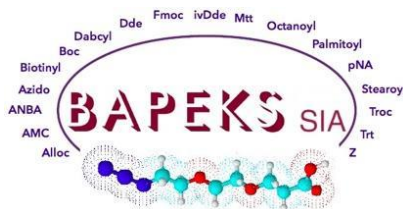
Riga Technical University
<https://www.rtu.lv/en>



JSC OlainFarm
<http://olainfarm.lv/>



Biosan
<https://www.biosan.lv/en>



Bapeks
<http://www.bapeks.com/>



Bauskas alus
<https://bauskasalus.lv/en/products/non-alcoholic-drinks>

“Back to where it all began”

Kīmisko elementu periodiskā tabula

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1 H Hydrogen 1.008	2 He Helium 4.0026																	
3 Li Lithium 6.94	4 Be Beryllium 9.0122	5 B Boron 10.81	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180	11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.085	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.45	18 Ar Argon 39.948			
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798	
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.91	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.87	48 Cd Cadmium 112.41	49 In Indium 114.82	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.76	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90	54 Xe Xenon 131.29	
55 Cs Caesium 132.91	56 Ba Barium 137.33	57–71		72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.95	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.21	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.97	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.38	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89–103		104 Rf Rutherfordium (267)	105 Db Dubnium (268)	106 Sg Seaborgium (269)	107 Bh Bohrium (270)	108 Hs Hassium (277)	109 Mt Meitnerium (278)	110 Ds Darmstadtium (281)	111 Rg Roentgenium (282)	112 Cn Copernicium (285)	113 Nh Nihonium (286)	114 Fl Flerovium (289)	115 Mc Moscovium (290)	116 Lv Livermorium (293)	117 Ts Tennessine (294)	118 Og Oganesson (294)
For elements with no stable isotopes, the mass number of the isotope with the longest half-life is in parentheses.																		
57 La Lanthanum 138.91	58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.91	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.96	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.93	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93	70 Yb Ytterbium 173.05	71 Lu Lutetium 174.97	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (266)	
89 Ac Actinium (227)	90 Th Thorium 232.04	91 Pa Protactinium 231.04	92 U Uranium 238.03	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (266)				

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

Vispārīga informācija

Teorētisko uzdevumu komplekts ir uz 26 lapām (ieskaitot atbilžu lapas). Kopā risināšanai piedāvāti 6 uzdevumi.

Uzrakstiet savu kodu uz katras atbilžu lapas.

Jums tiks dotas 5 stundas, lai pabeigtu sešus teorētiskos uzdevumus. Jūs drīkstat uzsākt darbu tikai pēc **"Start komandas"**.

Visas atbildes ir jāieraksta piedāvātajos atbilžu lauciņos. Atbildes, kas būs rakstītas citur, netiks vērtētas. Jūs varat lietota lapas otru pusi melnrakstam, ja nepieciešams.

Ja tas ir nepieciešams, parādiet aprēķinus atbilžu lauciņos. Jūs saņemsiet maksimālo punktu skaitu par pareizām atbildēm (skaitļi un to mērvienības) tikai gadījumā, ja būs parādīti aprēķini.

Jums jābeidz darbs uzreiz pēc **"Stop komandas"** saņemšanas.

Neatstājiet uzdevumu risināšanas telpu pirms Jums telpas atbildīgais to atļauj.

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

Iespējams noderīgas konstantes un formulas

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

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

Spiediens standartapstākļos, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

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

Nulle Celsija skalā, 273.15 K

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

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

1 amu (atommasas vienība) = $1.66053904 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Ideālas gāzes stāvokļa vienādojums $PV = nRT$

Entalpija: $H = U - PV$

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

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

Entropijas izmaiņa: $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, kur q_{rev} ir siltuma izmaiņas atgriezeniskā procesā

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

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: $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bC$

Integrētās ātruma izteiksmes

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:

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

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

1.UZDEVUMS (8 PUNKTI) - Nobela medaļas

1930. gados vācu ebreju izcelsmes zinātnieks Džeimss Franks un Hitlera kritiķis Makss fon Laue pārveda savas Nobela medaļas pāri Dānijas robežai un nodeva glabāšanai Nila Bora laboratorijā. Kad 1940. gada aprīlī Kopenhāgena krita nacistu rokās, medaļas un to turētājs vairs nebija drošībā, tādēļ laboratorijā strādājošais ungāru zinātnieks Ģorģs Heveši uzņēmās tās paslēpt. Viņš izlēma tās nenorakt dārzā, bet gan izmantot ķīmisku triku.

Viņš izšķīdināja medaļas karaļūdenī (koncentrētas sālsskābes un slāpekļskābes maisījumā 3:1 attiecībā), veidojot tetrakoordinētu zeltu saturošu vienvērtīgu anjonu **A** un gāzi **B**, kā arī hidroksonijs jonu un ūdeni. Uz oranžo šķīdumu saturošā trauka viņš uzlīmēja etiķeti “karaļūdens” un noglabāja to laboratorijā starp citām vielām. Lai gan nacisti rūpīgi pārmeklēja laboratoriju, viņi neatrada ne viņas no medaļām, kuras izšķīdinātā veidā tur glabājās gadiem. Par vielu **B** vēl ir zināms, ka tā eksistē līdzsvarā ar bezkrāsainu šķīdumu **C**, kurš vairāk veidojas zemākās temperatūrās.

Lai atgūtu zeltu, pārpalikušais karaļūdens šķīdums tika iztvaicēts un tika iegūtas nogulsnes. Tās tika atkal izšķīdinātas sālsskābē, lai reducētu atlikušo slāpekļskābi, skābju maisījums atkal tika iztvaicēts. Katrā reducēšanas solī radās ūdens un dzeltens divu gāzu maisījums: gāze **D** un vienu elementu saturošā **E**. **D** tālāk sadalās par **E** un **F**, kura spontāni atmosfēras skābekļa klātienē oksidējas par **B**. Sālsskābes pievienošanas un iztvaicēšanas cikls tika atkārtots, līdz tika iegūta spēcīga skābe **G**, kā arī dzeltenī oranža kristāliska cieta viela, kura veido anjonu **A** ūdens šķīdumā. **G** reaģēja ar nātrija pirosulfīta $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ūdens šķīdumu, izgulsnējoties zeltam kā brūnām nogulsnēm un veidojoties sālsskābei un vielai **H** ($w_{\text{Na}} < 40\%$) kā reakcijas blakusproduktiem. Zelta nogulsnes tika pārkausētas Nobela medaļās, kuras 1952. gadā tika atdotas atpakaļ to īstenajiem īpašniekiem.

1. Uzrakstiet formulas **A-G**! Uzraksti visas pieminētās reakcijas ar pareiziem koeficientiem:

A:	B:	C:	D:
E:	F:	G:	H:

2. Uzzīmējiet savienojumu **B**, **C** un **D** Luisa struktūras parādot visus elektronus, elektronu pārus un elementu formālos lādiņus! Lietojiet valences saišu teoriju (VSEPR), lai raksturotu daļiņu ģeometriju, izvēlieties vienu pareizāko atbildi.

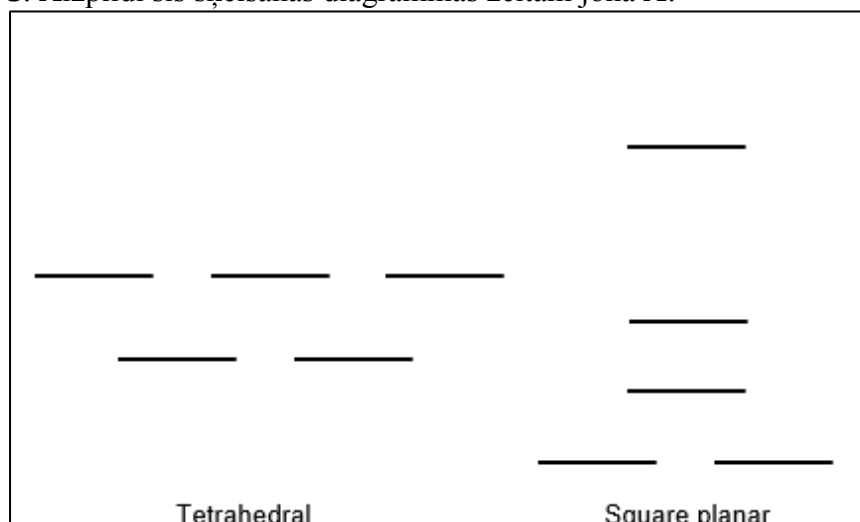
B:	C:	D:
-----------	-----------	-----------

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

Molekulas forma ap slāpekļa atomu: (atzīmējiet pareizo atbildi) ☐ lineāra ☐ leņķiska ☐ trigonāla planāra ☐ piramidāla	Molekulas forma ap slāpekļa atomu: (atzīmējiet pareizo atbildi) ☐ lineāra ☐ leņķiska ☐ trigonāla planāra ☐ piramidāla	Molekulas forma ap slāpekļa atomu: (atzīmējiet pareizo atbildi) ☐ lineāra ☐ leņķiska ☐ trigonāla planāra ☐ piramidāla
--	--	--

Tetrakoordinēti savienojumi var pastāvēt gan tetraedriskā, gan kvadrātiskā planārā formā. Atbilstošās d orbitāļu šķelšanās diagrammas ir parādītas zemāk.

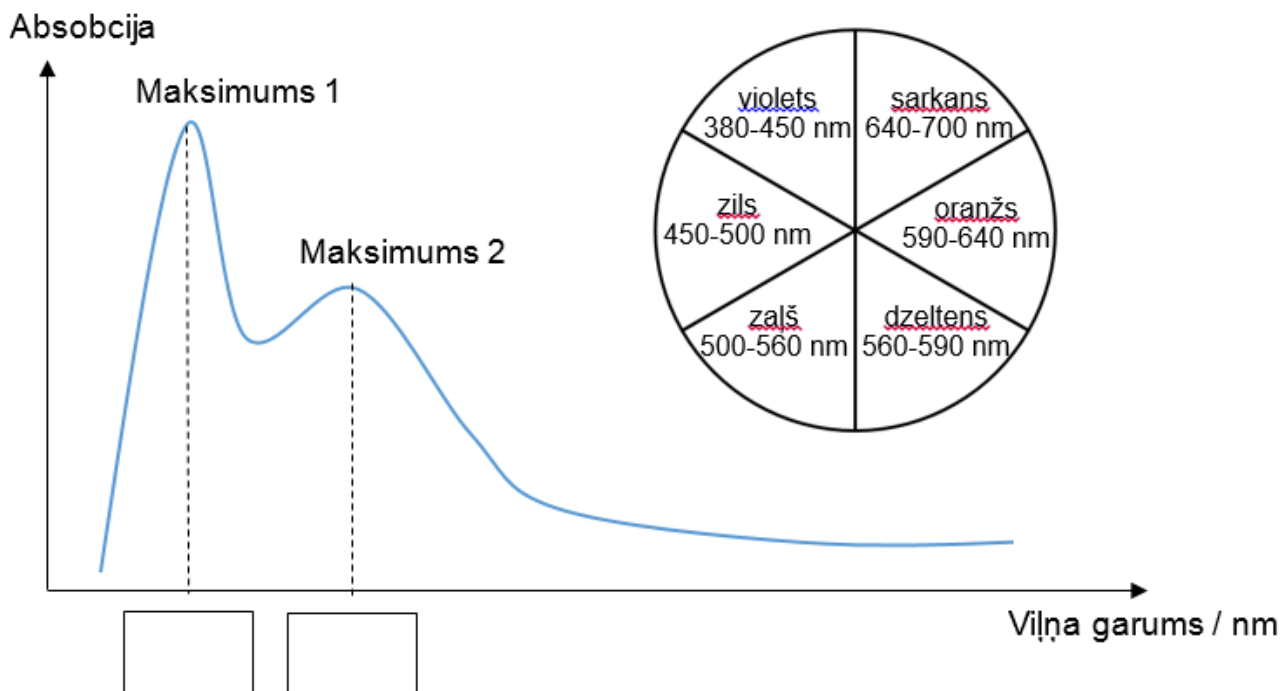
3. Aizpildi šīs šķelšanās diagrammas zeltam jonā **A**!



Kamēr Nīlss Bors nepalīdzēja nacisma bēgļiem, viņš sniedza lielu ieguldījumu ķīmijas zinātnē. Magnētiskā momenta mērvienība, Bora magnetons (μ_B), ir nosaukts viņa vārdā. Savienojuma spina magnētisko momentu Bora magnetonos aplēš pēc formulas $\mu = \sqrt{n(n+2)}$, kur n ir nesapāroto elektronu skaits.

4. Ja ir dots, ka **A** ir diamagnētisks, nosaki tā ģeometriju! Kāds ir otra izomēra spina magnētiskais moments?

5. **A** ultravioletais absorbcijas spektrs ir uzskicēts zemāk. Ja ir dots, ka šķīdums ir bāli dzeltens, aizpildi uz abscisas atrodošās kastītes ar aptuveniem viļņu garumiem absorbcijas maksimumos 1 un 2! Izmanto piedāvāto krāsu apli:



6. Piedāvā elektronu struktūras ierosinātajiem stāvokļiem, kas atbilst maksimumiem 1 un 2, izmantojot atbilstošo d orbitāļu šķelšanās diagrammu no 3.jautājuma. Ievēro, ka molekulas kopējam spinam jāpaliek nemainīgam pēc optiskās ierosināšanas.

Maksimums 1	Maksimums 2

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

2. UZDEVUMS (12 PUNKTI) – Metālu ar oksidēšanās pakāpi +3 ķīmija

Metāliem **X**, **Y** un **Z** ir aptuveni vienāds rādiuss – aptuveni 0.144 nm un viena veida kristāliskā struktūra. Metālu blīvumi **X**, **Y** un **Z** ir attiecīgi 2.7, 10.5, 19.3 g/cm³. Elementu **X**, **Y** un **Z** raksturīgākās oksidēšanās pakāpes ir attiecīgi +3, +1 un +3.

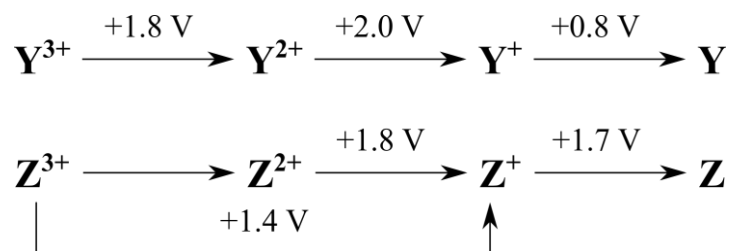
a) Aprēķiniet elementu (metālu) molmasas un nosakiet, kas ir elementi **X**, **Y** un **Z**.

$M(\text{X}) =$

$M(\text{Y}) =$

$M(\text{Z}) =$

b) Izmantojot datus no zemāk dotās Latimēra diagrammas, ar aprēķiniem pierādiet, ka **Y** un **Z** stabilākās oksidēšanās pakāpes ūdens šķīdumos ir attiecīgi +1 un +3.



Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

Metālu jonu Me^{n+} reducēšanās standartpotenciālu var aptuveni novērtēt pēc šāda vienādojuma:

$$E^\circ = (\Delta H_{\text{atom}} + \Delta H_{\text{ion}} + \Delta H_{\text{hydr}})/(nF) - 4.52 \text{ V},$$

kur ΔH_{atom} ir atomizācijas (sublimācijas) entalpija metālam Me, ΔH_{ion} ir jonizācijas enerģiju summa, un ΔH_{hydr} metāla katjona Me^{3+} hidratācijas enerģija.

c) Atzīmējiet, kuras no sakarībām un pieņēmumiem tiek izmantotas, lai iegūtu minēto formulu:

☐ $\Delta G = -nFE^\circ$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $|\Delta H| \ll |T\Delta S|$

☐ $\Delta G = -nFE^\circ$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $|\Delta H| \gg |T\Delta S|$

☐ $\Delta G = -nFE^\circ$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $|\Delta H| = |T\Delta S|$

d) Izmantojot dotos termodinamiskos datus, aprēķiniet E° vērtības joniem X^{3+} , Z^{3+} , Fe^{3+} un Sc^{3+} . Sakārtojiet reaģētspējas palielināšanās secībā (aktivitātes rindā) elementus X, Z, Fe un Sc.

Jons	ΔH_{atom} (kJ/mol)	ΔH_{ion} (kJ/mol)	ΔH_{hydr} (kJ/mol)
X^{3+}	326	5139	-4525
Z^{3+}	368	5763	-4420
Fe^{3+}	415	5281	-4265
Sc^{3+}	378	4257	-3795

$E^\circ(\text{X}^{3+}/\text{X}) =$

$E^\circ(\text{Z}^{3+}/\text{Z}) =$

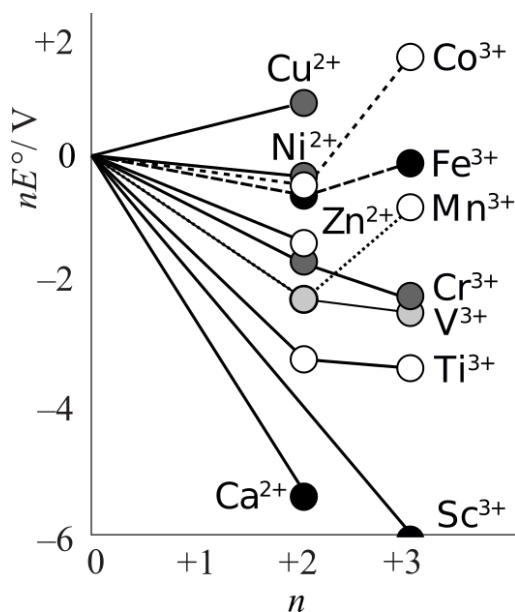
$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) =$

$E^\circ(\text{Sc}^{3+}/\text{Sc}) =$

Aktivitātes rinda: _____

Eksperimentāli noteiktās nE° ir apkopotas tālāk Frosta diagrammas veidā. Kā redzams elementiem ir dažāda stabilitāte dažādās oksidēšanās pakāpēs. Teorētiski E° vērtības tiek noteiktas, izmantojot ΔH_{ion} datus, bet praksē, ekranēšanas (shielding effect) dēļ, jonizācijas enerģijas periodā no kreisās uz labo pusi palielinās. Tomēr citas atkāpes no šīs sakarības rodas dēļ elektronu pāriem un elektronu apmaiņas. Tomēr, ņemot vērā minēto, relatīvās jonizācijas enerģijas var paredzēt no atomu elektronu konfigurācijām.

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--



e) Uzrakstiet simbolus visiem 4.perioda elementiem, kuriem ir zemākas n -tās(atbilstoši jautājumam) jonizācijas enerģijas (IE) kā elementam, kas periodā atrodas vienu vienību pa kreisi.

zemāka 2. jonizācijas enerģija:

zemāka 3. jonizācijas enerģija:

f) Elementa **Y** pirmā, otrā un trešā jonizācijas enerģija ir gandrīz tāda pati kā varam (Cu). Atzīmējiet faktoru, kas nepieļauj elementa **Y** savienojumu ar oksidēšanās pakāpi +2 veidošanos, pretstatā vara savienojumiem (ūdens šķīdumā).

☐ Jonam Y^{2+} ir lielāks rādiuss nekā Cu^{2+}

☐ Y ir mazāka atomizācijas (sublimācijas) enerģija nekā Cu

☐ metālam Y ir lielāka elektrovadītspēja nekā Cu

g) Atzīmējiet faktoru, paskaidrojot kādēļ metālam **Z** ir ievērojami zemāka trešā jonizācijas enerģija nekā metālam **Y** (kā arī vienlaicīgi kādēļ **Z** ir dzeltens, bet **Y** ir gaiši pelēks):

☐ inerto elektronu pāru efekts (innert pair effect), kas izpaužas kā $6s^2$ elektronu neiesaistīšanās savienojumu veidošanā

☐ Orbitāļu šķelšanās, kas izpaužas kā orbitāļu enerģijas līmeņu nobīde (the spin-orbit interaction; спин-орбитальное взаимодействие)

☐ lantanoīdu kontrakcija, kas izpaužas kā lielāka nekā gaidīts jonu rādiusu samazināšanās periodiskās tabulas 6. rindas elementiem.

h) Uzrakstiet vai atzīmējiet, ka nenotiek, metālu **X**, **Z**, Fe un Sc $3+$ katjonu reakcijas ar jodīdjoniem. (I^-). $E^\circ(I_2) = +0.54$ V.

X $^{3+}$:

Z $^{3+}$:

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

Fe^{3+} : Sc^{3+} :
--

Katjoni ūdens šķīdumos neeksistē brīvā veidā, bet hidratētā stāvoklī, kā akvakompleksi. Ja šķīdumā ievada citus ligandus, tad citi ligandi var aizvietot ūdens molekulas. Līdzīgā veidā kompleksie joni veidojas sakausējumos.

i) Uzzīmējiet komplekso jonu $[\text{X}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Z}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, $[\text{XF}_6]^{3-}$, $[\text{XF}_4]^-$, $[\text{ZF}_4]^-$ un $[\text{ZF}_6]^-$ telpiskās struktūras, nedalītos elektronu pārus uz ligandiem var neparādīt.

$[\text{X}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Z}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	$[\text{XF}_6]^{3-}$
$[\text{XF}_4]^-$	$[\text{ZF}_4]^-$	$[\text{ZF}_6]^-$

Cieta XF_3 struktūra ir kubiska, kur X atomi atrodas elementāršūnas virsotnēs un fluora atoms katras šķautnes viduspunktā. Cietā ZF_3 metāla Z koordinācijas skaits ir 4. Ciets XCl_3 sastāv no blīvākā pakojuma slāņiem, kur koordinācijas skaits metālam X ir 6. Molekulārā veidā savienojums ZCl_3 veido dimērus.

j) Nosakiet F un Cl koordinācijas skaitļus aprakstītajos savienojumos.

	F/Cl pirmā veida atomiem	F/Cl otrā veida atomiem
XF_3		
ZF_3		
XCl_3		
ZCl_3		

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

k) Uzzīmējiet savienojumu X_2Cl_6 , Z_2Cl_6 , un W_2Cl_6 struktūrformulas parādot atomu novietojumu telpā. Visiem šiem savienojumiem ir atšķirīga telpiskā uzbūve.

--	--	--

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

3. UZDEVUMS (10 PUNKTI) - Neraudi

Sulfurilhlorīds ir SO_2Cl_2 darbojas kā lakrimators – asaras izraisošs savienojums. Laboratoriju praksē SO_2Cl_2 tiek lietots kā hlorējošs reaģents organiskajā sintēzē.

Dažas sulfurilhlorīda īpašības:

Normāla kušanas temperatūra -54.1°C

Normāla viršanas temperatūra 69.4°C

Sulfurilhlorīds reaģē ar ūdeni: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ (reakcija 1)

Karsējot virs viršanas temperatūras, sulfurilhlorīds sadalās:



Vielu termodinamiskie dati standartapstākļos (1 bar un 25°C)

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{l})$	-394.1	-314	?
$\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$	-364.0	-320.0	311.9
$\text{SO}_2(\text{g})$	-296.8	-300.2	248.2
$\text{Cl}_2(\text{g})$	0.0	0.0	223.1

Risinot šo uzdevumu pieņemiet, ka: 1) visas gāzes ir ideālas; 2) entalpijas un entropijas izmaiņas nav atkarīgas no temperatūras.

1. Ūdenī izšķīdināja 0,10 mol SO_2Cl_2 un šķīdumu atšķaidīja līdz $1,0 \text{ dm}^3$ tilpumam. Aprēķiniet pH iegūtajam šķīdumam.

Skābju disociācijas konstanšu negatīvie logaritmi:

$$\text{p}K_a(\text{HCl}) = -6,3, \text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_4) = -3,0, \text{p}K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,92.$$

Aprēķini:

Atbilde: pH = _____

2. Augstāk dotajā tabulā nav dota standartentropija S° savienojumam $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{l})$. Aprēķiniet šo lielumu.

Aprēķini:

Atbilde:

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

3. i) Aprēķiniet reakcijas 2 līdzsvara konstanti 350 K temperatūrā.

Aprēķini:

Atbilde:

ii) norādiet pareizo apgalvojumu par līdzsvara konstanti K , gadījumā, ja temperatūra palielināsies:

A K palielināsies B K samazināsies C K nemainīsies

4. Sulfurilhlorīda sadalīšanās reakcija (reakcija 2) ir pirmās pakāpes reakcija.

i) Ja apskatām šīs reakcijas kinētiku augstās temperatūrās, tad pretējo reakciju var neievērot, jo līdzsvara konstantes:

A K vērtība ir liela B K vērtība ir maza

Ja sadalīšanās reakcija notiek slēgtā traukā, kopējais spiediens palielinās. Zemāk dotajā tabulā parādītas kopējā spiediena izmaiņas reakcijā atkarībā no laika (reakcija notiek 600 K temperatūrā):

Laiks /s	0	11000	24000	40000
Kopējais spiediens /bar	1.00	1.215	1.41	1.58

(momentā $t = 0$ s traukā atrodas tikai sulfurilhlorīds)

ii) Aprēķiniet reakcijas ātruma konstanti un reakcijas pusperiodu dotajā temperatūrā.

Aprēķini:

Atbildes: Ātruma konstante:

Pusperiods:

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

5. Ja temperatūra palielinās no 600 līdz 610 K temperatūrai, reakcijas ātrums palielinās 2.0 reizes. Aprēķiniet, cik reizes reakcijas ātrums 740 K temperatūrā ir lielāks nekā reakcijas ātrumu 720 K temperatūrā.

Aprēķini:

Atbilde:

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

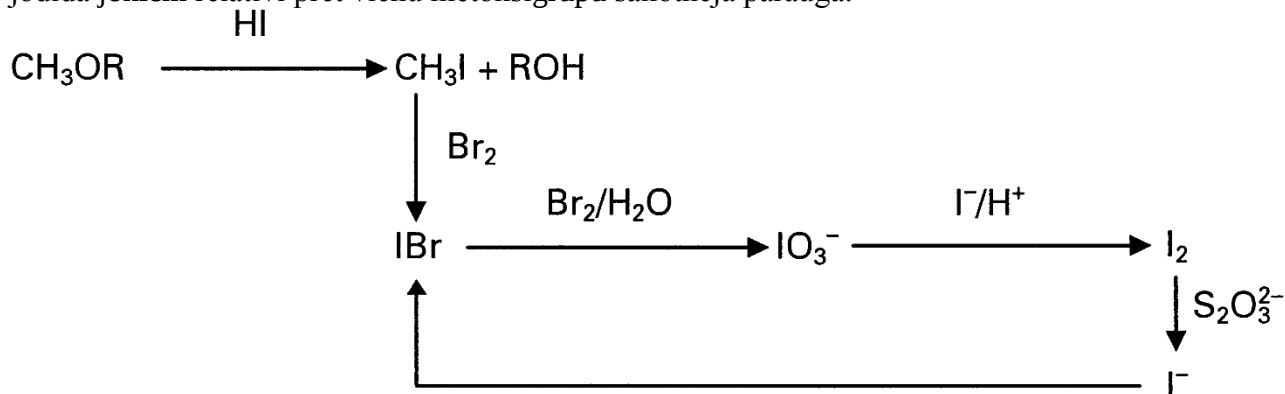
4. UZDEVUMS (8 PUNKTI) – Titrimetriska metoksigrupu noteikšana

Zeisel–Vieböck–Schwappach metode tiek lietota, lai noteiktu metoksigrupas savienojumos. Metoksil- savienojums reaģē ar jodūdeņražskābi un veido jodmetānu. Tas savukārt tiek destilēts un uztverts broma ūdens šķīdumā, kurā tiek aizvietots jods. Izveidojas joda monobromīds, kurš tiek tālāk oksidēts par jodātu, un broma pārākums tiek neitralizēts ($E^\circ(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = +1.1 \text{ V}$).

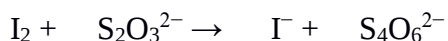
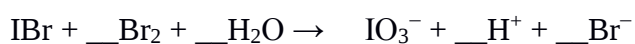
a) Atzīmējiet skābi, kura ir piemērota broma neitralizācijai šķīdumā:

- ☐ skudrskābe ($E^\circ(\text{CO}_2/\text{HCOOH}) = -0.1 \text{ V}$),
☐ hlorpaskābe ($E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2) = +1.2 \text{ V}$)
☐ fluorūdeņražskābe ($E^\circ(\text{F}_2/2\text{HF}) = +3.0 \text{ V}$).

Jodāts tiek tālāk apstrādāts ar papildus pievienotu jodīdu un veidojas jods, kurš tālāk tiek reducēts atpakaļ par jodīdu. Šo reakciju sekvenci var atkārtot, lai palielinātu (multiplicētu) attiecību starp jodīda joniem relatīvi pret vienu metoksigrupu sākotnējā paraugā.



b) Izlieciet koeficientus ķīmisko reakciju vienādojumiem



Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

c) Parādiet, ka pēc pirmā multiplikācijas cikla, rodas seši jodīda joni uz vienu metoksigrupu sākotnējā paraugā.

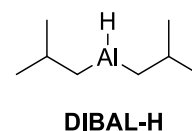
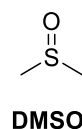
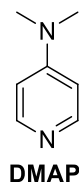
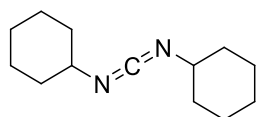
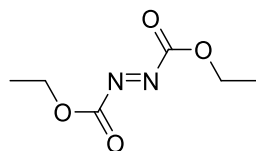
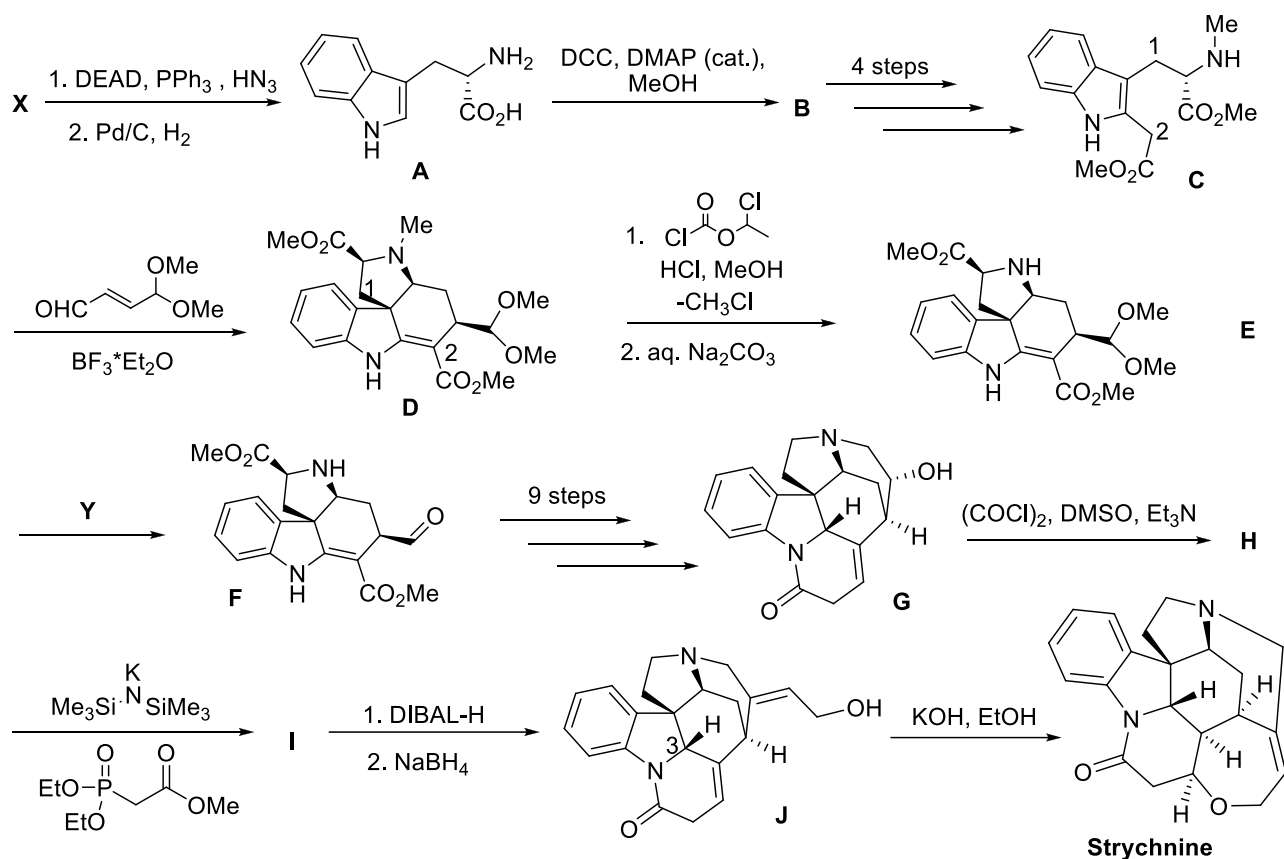
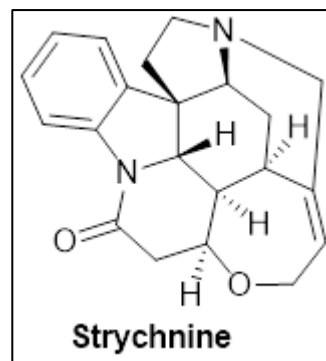
d) Minimālais 0.1000 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ šķīduma tilpums, kurš var tikt kvantificēts titrēšanā ir viens piliens, kas ir apmēram 0.03 cm^3 . Aprēķiniet minimālo teorētisko multiplikācijas ciklu daudzumu, kuri ir jāveic, lai noteiktu vienu R-O-CH₃ molekulu 10 g paraugā.

Metoksigrupas lignīnā (biopolimērs) tika kvantificētas, lietojot Zeisel–Vieböck–Schwappach metodi. Tika analizēts koksnes paraugs. Titrēšanai bija nepieciešami 11.60 cm^3 0.1000 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, lai notitrētu I_2 , kurš radās no 0.100 g parauga (pēc viena Zeisel–Vieböck–Schwappach multiplikācijas cikla).

e) Aprēķiniet CH₃O masas daļu procentos koksnes paraugā.

5. UZDEVUMS (10 PUNKTI) – Labāk neēst

Strihnīns ir ļoti toksisks, kristālisks alkaloīds ar rūgtu garšu, kuru izmanto kā pesticīdu, īpaši lai nogalinātu mugurkaulniekus, kā piemēram, putnus un grauzējus. Vielu var iegūt dabā no koka *Strychnos nux-vomica*. Organiskajā ķīmijā enantiotīru strihnīnu lieto organisko savienojumu atdalīšanai. Ņemot vērā molekulas sarežģītību, farmakoloģiskos efektus un augsto pieprasījumu, organiskie ķīmiķi jau vairākus gadus meklē veidus, lai to uzsintezētu. Šajā uzdevumā Jums ir dots viens no īsākajiem strihnīna sintētiskajiem ceļiem.



Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

1. Uzzīmējiet struktūru savienojumam **X**, norādiet stereoķīmiju. Atzīmējiet stereocentru(s), lietojot R/S nomenklatūru.

2. Uzzīmējiet struktūru savienojumam **B**. Reakcijā no **A** uz **B**, reaģents DCC pārvēršas par citu savienojumu. Uzzīmējiet arī šī savienojuma struktūru.

3. Piedāvājiat mehānismu reakcijai, kurā veidojas savienojums **D**. Šajā reakcijā BF_3 loma ir helātēties pie nepiesātinātā aldehīda karbonilgrupas, bet tas Jums mehānismā nav jānorāda. Ņemiet vērā, ka šīs reakcijas laikā notiek [1,5] hidrīda migrācija. Divi numurētie oglekļi struktūrās **C** un **D** norāda šo oglekļu pozīcijas šajos savienojumos (pirms un pēc reakcijas).

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

4. Amīna demetilēšanas pirmajā solī (no **D** uz **E**), rodas starpsavienojums **D1**, kurš pēc apstrādes ar Na_2CO_3 ūdens šķīdumu pārvēršas par savienojumu **E**. Piedāvājiēt detalizētu mehānismu pārvērtībai no **D** uz **D1**. Parādiēt savienojuma **D1** struktūru. Ņemiet vērā, ka reakcijas blakusprodukts ir hlormetāns.

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

5. Kāds reaģents(i) **Y** ir nepieciešams(i) acetāla hidrolīzei?

--

6. Uzzīmējiet struktūras savienojumiem **H** un **I**. Norādiet to stereoķīmiju.

H	I

7. Reakcija no **H** uz **I** tiek saukta par Horner-Wadsworth-Emmons reakciju. Uzzīmējiet visas iespējamās rezonanses struktūras galvenajai nukleofilajai daļīnai, kura rodas *in situ* (tieši reakcijas vidē) un tālāk reaģē ar savienojumu **H**.

--

8. Reakcijā no **H** uz **I** patiesībā rodas divi produkti. Viens no tiem ir vajadzīgais savienojums **I**, otrs ir blakusprodukts **I***. Uzzīmējiet struktūru savienojumam **I***.

--

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

9. Uzzīmējiet struktūru savienojumam, kuru teorētiski iegūtu no savienojuma **I**, ja kā reducētāju lietotu LiAlH_4 , nevis DIBAL-H/ NaBH_4 .

10. Norādiet stereoķīmiju pie oglekļa ar numuru 3 savienojumā **J**, lietojot R/S nomenklatūru (apvelciet pareizo atbildi).

R

S

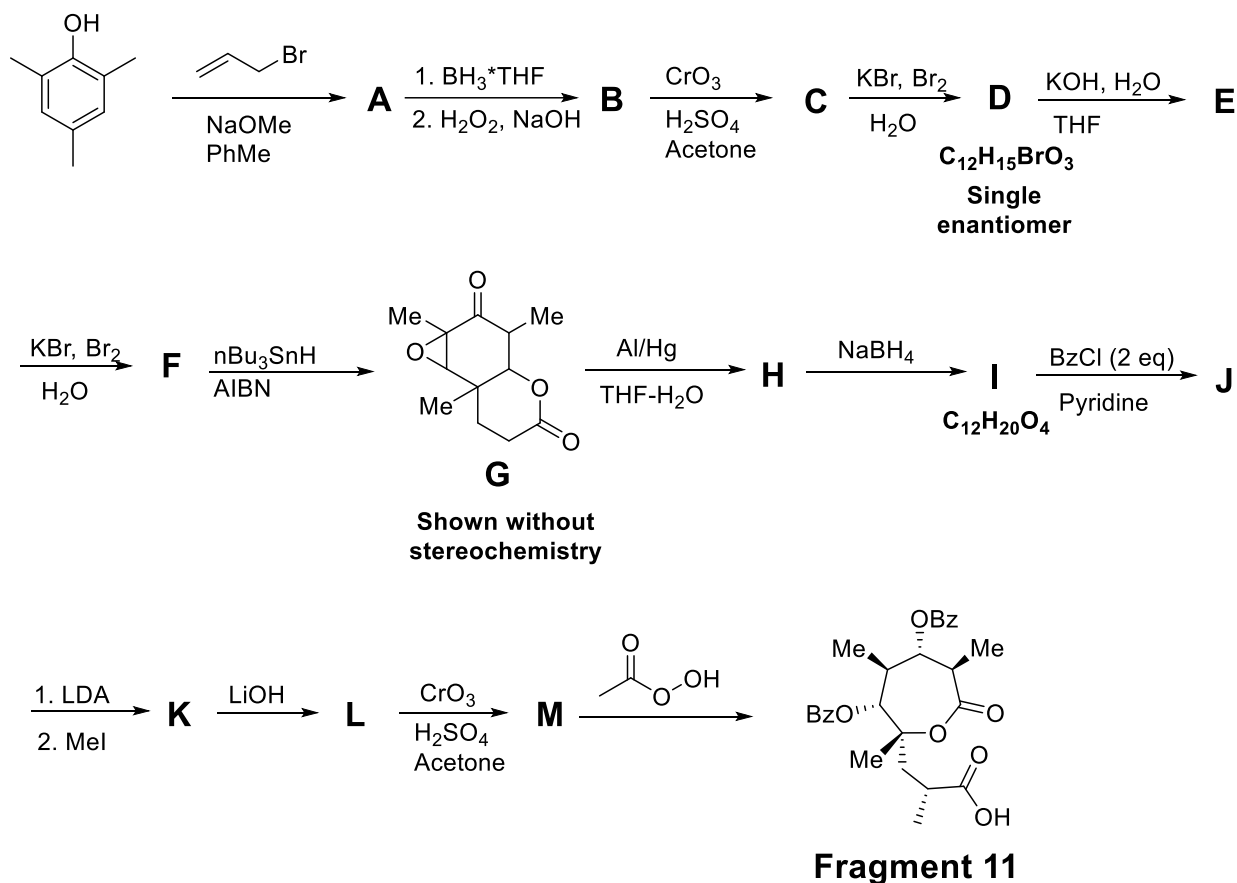
11. Kādas īpašības ir **Strihnīnam**? (Apvelciet pareizo atbildi.)

- a) Skābas;
- b) Bāziskas;
- c) Amfotēras;
- d) Nekādas.

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

6. Uzdevums (12 punkti) – Eritronolīda B sintēze

Dabasziedu sintēze ieņem nopietnu lomu organiskajā ķīmijā. Šīs vielas parasti izrāda ļoti augstu bioloģisko aktivitāti un līdz ar to ir ārkārtīgi interesantas no medicīniskā skatu punkta. Diemžēl, tās nav viegli sintezēt, jo tām ir ārkārtīgi daudz stereocentru un dažādu funkcionālo grupu (kas padara tās ļoti selektīvas, kā potenciālās zāles). Viens no šādiem savienojumiem ir Eritronolīds B, kas ir bioķīmiskais prekursors antibiotiskajai vielai Eritromicīnam. Vairāki slaveni organiskie ķيميķi, kā piemēram, Woodward, Evans, Carreira, Hoffmann un Danishefsky ir veiksmīgi to sintezējuši. Šajā uzdevumā mēs apskatīsim Elias Corey sintēzi Eritronolīdam B. Pilna sintēze šeit nav parādīta, taču sintēzes pirmā daļa bija sintezēt – kā Corey to nosauca – **The Fragment 11**.



Šajā sintēzē savienojumi **A**, **B** un **C** ir nearomātiski mezo-savienojumi. Savienojums **D** sākotnēji tiek iegūts kā racēmiskais maisījums, taču pēc tam tiek attīrīts kā tīrs enantiomers. Pārvērtība **F** → **G** notiek ar reakcijas centra stereoķīmijas inversiju, taču pārvērtība **G** → **H** notiek ar reakcijas centra stereoķīmijas saglabāšanos (retention).

- 1.) Uzzīmējiet struktūras savienojumiem **A** – **M**. Savienojumiem **D** – **M**, norādiet arī stereoķīmiju (*R* un *S* apzīmējumi nav nepieciešami).
- 2.) Piedāvājiat mehānismu pārvērtībai **M** → **Fragment 11**. Jūs drīkstat zīmēt shematisku mehānismu, taču Jums ir jānorāda visas nepieciešamās nianšes, kas kontrolē selektivitāti.

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

1.) Uzzīmējiet struktūras savienojumiem **A – M**. Savienojumiem **D – M**, norādiet arī stereoķīmiju (*R* un *S* apzīmējumi nav nepieciešami).

A	B
C	D
E	F
G (ar stereoķīmiju)	H

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

I	J
K	L
M	

Student code:	1	8		
---------------	---	---	--	--

2.) *Piedāvājiēt mehānismu pārvērtībai **M** -> **Fragment 11**. Jūs drīkstat zīmēt shematisku mehānismu, taču Jums ir jānorāda visas nepieciešamās nianses, kas kontrolē selektivitāti.*

