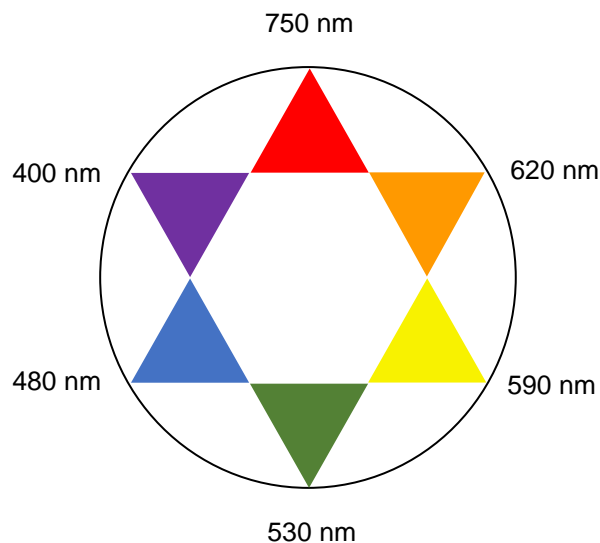


Noteikumi

- Šis teorētisko uzdevumu komplekts sastāv no **29** lapām.
- Jūs varat sākt, kad tiek dota **START** komanda.
- Jums ir **5 stundas**, lai pabeigtu teorētisko daļu.
- Visiem rezultātiem un atbildēm jābūt skaidri uzrakstītiem **ar pildspalvu atbilžu laukumos** uzdevumu komplektos. **Ārpus atbilžu laukiem rakstītās atbildes netiks vērtētas.**
- Neizmantojiet zīmuli vai marķieri atbilžu rakstīšanai. Šādi rakstītus rezultātus arī nevērtēs.
- Jums ir atļauts lietot kalkulatoru.
- Jums ir pieejamas 3 lapas melnrakstam. Ja nepieciešams vairāk, izmantojiet uzdevumu komplektu otras puses.
- **Oficiālā angļu valodas versija** teorētisko uzdevumu komplektam ir pieejama, taču kalpo tikai neskaidrību novēršanai.
- Ja nepieciešams atstāt telpu (lai aizietu uz tualeti, padzertos vai uzkostu), pasakiet telpas pieskatītājam. Viņš vai viņa jūs pavadīs.
- Telpas pieskatītājs paziņos, kad rakstīšanai palikušas vēl 30 minūtes.
- Jums jāpārtrauc darba rakstīšana nekavējoties, kad dota **STOP** komanda. Komandas neizpildīšana var novest pie pilnīgas jūsu teorētiskās daļas anulēšanas.
- Pēc **STOP** komandas, pie jums pienāks telpas pārzinis un parakstīsies jūsu uzdevumu komplektā. Kad jūs un telpas pārzinis abi esat parakstījušies, ielieciet atpakaļ aploksnē un atstājiet to savā darba vietā.

Redzamā gaisma

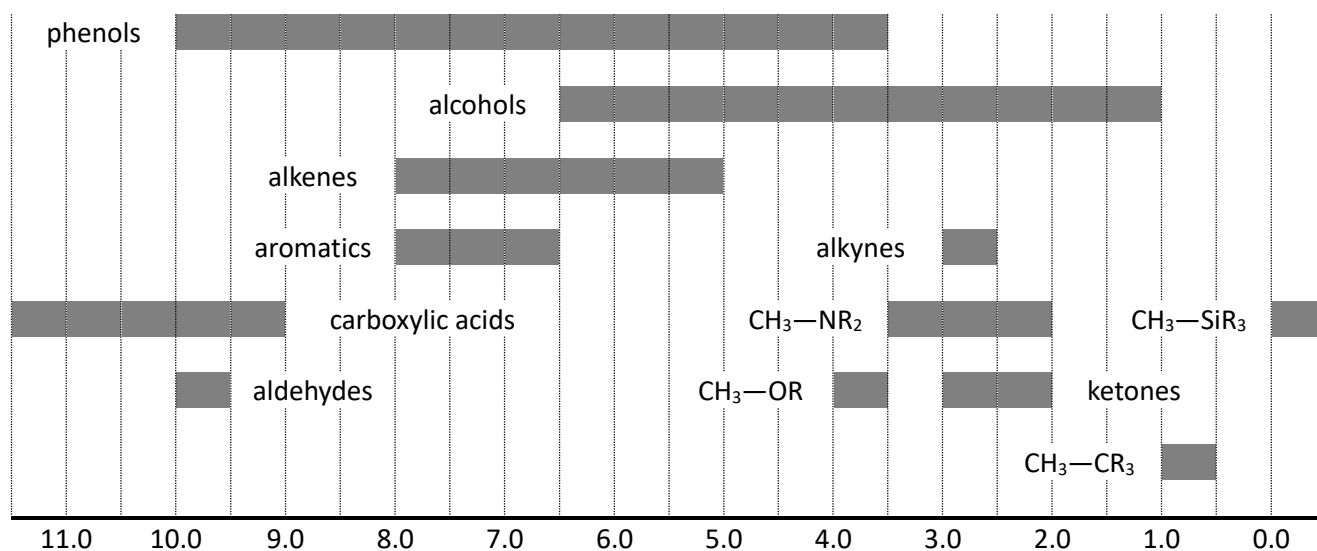


Periodiskā tabula

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 H 1.008 | | | | | | | | | | | | | | | | | 18 He 4.003 |
| 3 Li 6.94 | 4 Be 9.01 | | | | | | | | | | | 5 B 10.81 | 6 C 12.01 | 7 N 14.01 | 8 O 16.00 | 9 F 19.00 | 10 Ne 20.18 |
| 11 Na 22.99 | 12 Mg 24.31 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 Al 26.98 | 14 Si 28.09 | 15 P 30.97 | 16 S 32.06 | 17 Cl 35.45 | 18 Ar 39.95 |
| 19 K 39.10 | 20 Ca 40.08 | 21 Sc 44.96 | 22 Ti 47.87 | 23 V 50.94 | 24 Cr 52.00 | 25 Mn 54.94 | 26 Fe 55.85 | 27 Co 58.93 | 28 Ni 58.69 | 29 Cu 63.55 | 30 Zn 65.38 | 31 Ga 69.72 | 32 Ge 72.63 | 33 As 74.92 | 34 Se 78.97 | 35 Br 79.90 | 36 Kr 83.80 |
| 37 Rb 85.47 | 38 Sr 87.62 | 39 Y 88.91 | 40 Zr 91.22 | 41 Nb 92.91 | 42 Mo 95.95 | 43 Tc - | 44 Ru 101.1 | 45 Rh 102.9 | 46 Pd 106.4 | 47 Ag 107.9 | 48 Cd 112.4 | 49 In 114.8 | 50 Sn 118.7 | 51 Sb 121.8 | 52 Te 127.6 | 53 I 126.9 | 54 Xe 131.3 |
| 55 Cs 132.9 | 56 Ba 137.3 | 57-71 | 72 Hf 178.5 | 73 Ta 180.9 | 74 W 183.8 | 75 Re 186.2 | 76 Os 190.2 | 77 Ir 192.2 | 78 Pt 195.1 | 79 Au 197.0 | 80 Hg 200.6 | 81 Tl 204.4 | 82 Pb 207.2 | 83 Bi 209.0 | 84 Po - | 85 At - | 86 Rn - |
| 87 Fr - | 88 Ra - | 89-103 | 104 Rf - | 105 Db - | 106 Sg - | 107 Bh - | 108 Hs - | 109 Mt - | 110 Ds - | 111 Rg - | 112 Cn - | 113 Nh - | 114 Fl - | 115 Mc - | 116 Lv - | 117 Ts - | 118 Og - |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 57 La 138.9 | 58 Ce 140.1 | 59 Pr 140.9 | 60 Nd 144.2 | 61 Pm - | 62 Sm 150.4 | 63 Eu 152.0 | 64 Gd 157.3 | 65 Tb 158.9 | 66 Dy 162.5 | 67 Ho 164.9 | 68 Er 167.3 | 69 Tm 168.9 | 70 Yb 173.0 | 71 Lu 175.0 |
| 89 Ac - | 90 Th 232.0 | 91 Pa 231.0 | 92 U 238.0 | 93 Np - | 94 Pu - | 95 Am - | 96 Cm - | 97 Bk - | 98 Cf - | 99 Es - | 100 Fm - | 101 Md - | 102 No - | 103 Lr - |

¹H KMR ķīmiskās nobīdes (ppm/TMS)



Physical constants and equations

Avogadro's constant: $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Universal gas constant: $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Speed of light: $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Planck's constant: $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Faraday constant: $F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

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

Normal (atmospheric) pressure: $p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$

Zero of the Celsius scale: 273.15 K

Mass of electron: $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Unified atomic mass unit: $u = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$

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

Electronvolt: $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$

Watt: $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$

Ideal gas equation: $pV = nRT$

The first law of thermodynamics: $\Delta U = q + W$

Power input for electrical device: $P = UI$

where U is voltage and I electric current

Enthalpy: $H = U + pV$

Gibbs free energy: $G = H - TS$

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Reaction quotient Q

for a reaction $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$:

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

| | |
|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Entropy change: | $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ |
| | where q_{rev} is heat for the reversible process |
| Heat change | $\Delta q = nc_m \Delta T$ |
| for temperature-independent c_m : | where c_m is molar heat capacity |
| Van 't Hoff equation: | $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} \Rightarrow \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta_r H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ |
| Henderson–Hasselbalch equation: | $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ |
| Nernst–Peterson equation: | $E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$ |
| Energy of a photon: | $E = \frac{hc}{\lambda}$ |
| Relation between E in eV and in J: | $E/\text{eV} = \frac{E/\text{J}}{q_e/C}$ |
| Lambert–Beer law: | $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc$ |
| Wavenumber: | $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ |
| Reduced mass μ for a molecule AX: | $\mu = \frac{m_A m_X}{m_A + m_X}$ |
| Energy of harmonic oscillator: | $E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$ |
| Arrhenius equation: | $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ |
| Rate laws in integrated form: | |
| Zero order: | $[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$ |
| First order: | $\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$ |
| Second order: | $\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt$ |

1. Uzdevums. Dzelzs kompleksi (9%)

Dzelzs ir ķīmiskais elements, kas sastāda lielāko daļu no Zemes masas (34.6 %) un ir viens no izplatītākajiem ķīmiskajiem elementiem Zemes garozā (4.65% masas daļās). Dzelzi izmanto dažādu saimniecībā lietotu priekšmetu ražošanā un tā kompleksos savienojumus lieto arī kā pigmentus. Atkarībā no šķīduma pH, Fe^{3+} joni var veidot oktaedriskus kompleksus, kuri atšķiras pēc krāsas. Dzelzs(III) jonus saturošu sāli izšķīdināja koncentrētā skābē un šķīduma pH pakāpeniski palielināja, pa pilienam pievienojot NaOH šķīdumu. NaOH pievienošanas procesā novēroja šādas krāsas izmaiņas:

| pH | Šķīduma krāsa | Komplekss |
|-----------------|--------------------------------------------------|-----------|
| Palielinās ↓ | Gaiši violeta (angļu val. – <i>Pale violet</i>) | A |
| | Dzeltena | B |
| | Zaļa | C |

a) Uzrakstiet komplekso jonu **A**, **B** un **C** ķīmiskās struktūras. Ja savienojumiem **A**, **B**, **C** eksistē izomēri, tad uzzīmējiet to struktūrformulas.

| A | B | C |
|----------|----------|----------|
| Izomēri: | | |

b) Uzrakstiet reakcijas vienādojumu, kas parāda kompleksā jona **B** veidošanos no **A** un kompleksā jona **B** veidošanos no **C**.

| |
|----------|
| B |
| C |

c) Pie lielām pH vērtībām praktiski nav iespējams šķīdumā konstatēt Fe^{3+} jonus, jo veidojas brūnas nogulsnes **D**. Uzrakstiet nogulšņu **D** formulu.

| |
|----------|
| D |
|----------|

Izmantojot magnētisma pētījumus, tika noskaidrots, ka jonam $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ir viens nesapārots elektrons, kamēr jonam $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ šādu elektronu ir vairāk.

d) Attēlojiet abu jonu d orbitāļu šķelšanās diagrammas un ievietojiet elektronus orbitālēs:

| | |
|---------------------------------|------------------------------------------|
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ | $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ |
|---------------------------------|------------------------------------------|

e) Apvelciet pareizo atbildi:

- i)** $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ir A) Paramagnētisks B) Diamagnētisks
ii) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ir A) Paramagnētisks B) Diamagnētisks

Laboratorijas praksē dzelzs jonu klātbūtne ļoti traucē citu jonu noteikšanai. Lai novērstu Fe^{2+} jonu traucējošo ietekmi, parasti analizējamajiem šķīdumiem pievieno nātrija oksalātu. Fe^{2+} joni savienojas ar oksalāta joniem, veidojot stabilu oktaedrisku kompleksu (summārā stabilitātes konstante $K = 1.7 \cdot 10^5$). Sajauca kopā vienādus tilpumus šķīduma, kur Fe^{2+} jonu koncentrācija bija 0.20 g/L, un šķīdumu, kurā bija 0.20 mol/L $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

f) Aprēķināt pH 0.20 mol/L nātrija oksalāta šķīdumam (skābeņskābes $\text{pK}_{a1} = 1.27$; $\text{pK}_{a2} = 4.27$).

g) Cik procenti no brīviem Fe^{2+} joniem paliek šķīdumā pēc tam, kad sajauc vienādus tilpumus 0.20 g/L Fe^{2+} jonus saturoša šķīduma un 0.20 mol/L $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ šķīduma? Parādiet aprēķinu gaitu. (*piezīme* tā kā $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ koncentrācija pēc atšķaidīšanas ir relatīvi augsta, var pieņemt, ka kompleksveidošanās to neietekmē un koncentrācija saglabājas konstanta).

$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ jonus saturoši šķīdumi labi absorbē gaismu ar viļņu garumu $\lambda = 490 \text{ nm}$. Šī īpašība tiek izmantota, lai noteiktu dzelzs koncentrāciju baltvīnā ar fotometrijas metodi. Vīna paraugiem pievieno H_2O_2 , HNO_3 un KSCN un mēra šķīdumu gaismas absorbciju.

h) Uzzīmējiet Luisa struktūru, visus elektronus attēlojot ar punktiem, SCN^- jonam. Ja šim jonam eksistē vairākas rezonanses struktūras, uzzīmējiet arī tās.

i) Kādā krāsā būs $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ jonus saturoši šķīdumi? Atzīmējiet pareizo atbildi.

- A) zili violeti; B) zaļi zili;
C) bezkrāsaini; D) dzeltenīgi oranži.

j) Kādēļ pirms analīzes veikšanas vīnam pievieno H_2O_2 un HNO_3 ? Atbildi pamatojiet, uzrakstot atbilstošu reakcijas(u) vienādojumu vai jonu vienādojumu.

Noteica, ka 100.0 gramu savienojuma $\text{X}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z$ satur 45.50 gramus dzelzs.

k) Nosakiet, kas ir elements **X** un uzrakstiet savienojuma formulu. Parādiet aprēķinu gaitu.



2. Uzdevums. CaCO_3 dabā un laboratorijā (10%)

Lai atrisinātu šo uzdevumu, ir nepieciešams izmantot zemāk tabulā dotos termodinamiskos datus. Pieņemiet, ka visas gāzes un šķīdumi ir ideāli un etalpijas nav atkarīgas no temperatūras.

Termodinamiskie dati 298 K temperatūrā un 1 bar spiedienā:

| | $\Delta_f H^\circ / \text{kJ/mol}$ | $\Delta_f G^\circ / \text{kJ/mol}$ | $S^\circ / \text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ |
|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------|
| CaO(s) | -635.1 | -604.0 | 39.7 |
| $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ | -542.8 | -553.6 | -53.1 |
| $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$ | -986.1 | -898.5 | 83.4 |
| $\text{CaCO}_3(\text{s, calcīts})$ | -1206.9 | -1128.8 | 92.9 |
| $\text{CaCO}_3(\text{s, aragonīts})$ | -1207.1 | -1127.7 | 88.7 |
| $\text{CO}_2(\text{g})$ | -393.5 | -394.4 | 213.7 |
| $\text{H}_2\text{O(l)}$ | -285.8 | -237.2 | 69.9 |
| $\text{OH}^-(\text{aq})$ | -230.0 | -157.2 | -10.7 |

Dabā atrodamais kalcija karbonāts var veidot vairākas polimorfās formas: calcītu, aragonītu, vaterītu, ikaītu. Pirmās trīs minētās kalcija karbonāta formas ir bezūdens kalcija karbonāts, kamēr ikaīts ir kalcija karbonāta minerāls, kas atrodams klintīs zem auksta ūdens līkās fjordā Grenlandē.

- a) Sildot ikaīts $\text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ viegli zaudē aptuveni 52% savas sākotnējās masas, bet strīpri karsējot (1000°C) tas papildus zaudē 21% no savas sākotnējās masas. Aprēķiniet ūdens saturu x ikaīta formulā $\text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Parādiet aprēķinu gaitu.

- b)** Kura no divām kalcija karbonāta polimorfajām formām ir stabilāka 298 K temperatūrā un 1 bar spiedienā? Apvelciet pareizo atbildi:
- A) Kalcīts
 - B) Aragonīts
- c)** Kalcija karbonāta minerāli ir izplatīti dabā un izraisa cieta ūdens veidošanos. Uzrakstiet reakcijas, kas norisinās no kalcija karbonāta veidojoties cietam ūdenim, vienādojumu.

- d)** Aprēķiniet līdzsvara konstanti reakcijai $\text{CaCO}_3(\text{s, kalcīts}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 25 °C temperatūrā.

- e) Aprēķiniet līdzsvara konstanti reakcijai $\text{CaCO}_3(\text{s, kalkīts}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 1070 K temperatūrā.

Laboratorijas apstākļos speciāls cieši noslēgts reaktors tika izveidots, lai karsētu dažādus savienojumus. Šim reaktoram izveidoja speciālu mehānismu, kas nodrošina iespēju ievadīt reaktorā gāzi, bez jebkādas gāzes noplūdes. Reaktora tilpums ir 5.0 dm^3 . Sākotnēji reaktors tika piepildīts ar argonu ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, $p=1.0 \text{ bar}$).

- f) Aprēķināt spiedienu (izteiktu bāros) reaktorā brīdī, kad temperatūra reaktorā sasniedza 1070 K.

g) Jaunā eksperimentā reaktorā secīgi ievietoja piecus paraugus kalcīta. Katra parauga masa bija 1.0 grami. Temperatūra visu laiku saglabājas konstanta 1070 K. Pēc katra jauna kalcīta parauga ievietošanas reaktorā tika sagaidīta spiediena stabilizēšanās un tikai tad ievietots nākamais paraugs. Aprēķināt kopējo gāzes spiedienu reaktorā pēc katras kalcija karbonāta porcijas pievienošanas un līdzsvara iestāšanās. Aizpildiet zemāk doto tabulu un parādiet aprēķinu gaitu.

| | Pēc pirmā 1.0 g parauga | Pēc otrā 1.0 g parauga | Pēc trešā 1.0 g parauga | Pēc ceturta 1.0 g parauga | Pēc piektā 1.0 g parauga |
|-------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Kopējais gāzu spiediens reaktorā (izteikts bar) | | | | | |

Aprēķini

- i) Beigās reaktoru strauji atdzesēja līdz 25 °C temperatūrai in izpūta ar argonu, lai no reaktora izpūstu visu oglekļa dioksīdu. Reaktorā palikušās cietās vielas pārnesa ūdenī. Kopējais šķīduma tilpums bija 0.60 dm³. Aprēķināt iegūtā šķīduma pH (25 °C). Parādiet aprēķinu gaitu.



A large, empty rectangular box with a black border, intended for the student's answer.

3. Uzdevums. Krāsainā kinētika (10%)

Zināms, ka reakcijas starp jodījoniem un dzelzs(III) joniem, kā arī starp jodu un tiosulfāta joniem notiek patvaļīgi.

- a) Izmantojot dotos reducēšanās standartpotenciālus paredziet produkti veidosies reakcijā starp i) Fe^{3+} un I^- kā arī reakcijā ii) I_2 un $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Parādiet aprēķinu gaitu. Uzrakstiet iespējamo ķīmisko reakciju vienādojumus un izlieciet koeficientus
- $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0.04 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}) = +2.20 \text{ V}$;
 $E^\circ(\frac{1}{2}\text{I}_2/\text{I}^-) = +0.54 \text{ V}$; $E^\circ(\text{IO}_3^-/\frac{1}{2}\text{I}_2) = +1.20 \text{ V}$; $E^\circ(\text{HOI}/\frac{1}{2}\text{I}_2) = +1.44 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = +0.08 \text{ V}$.

i)

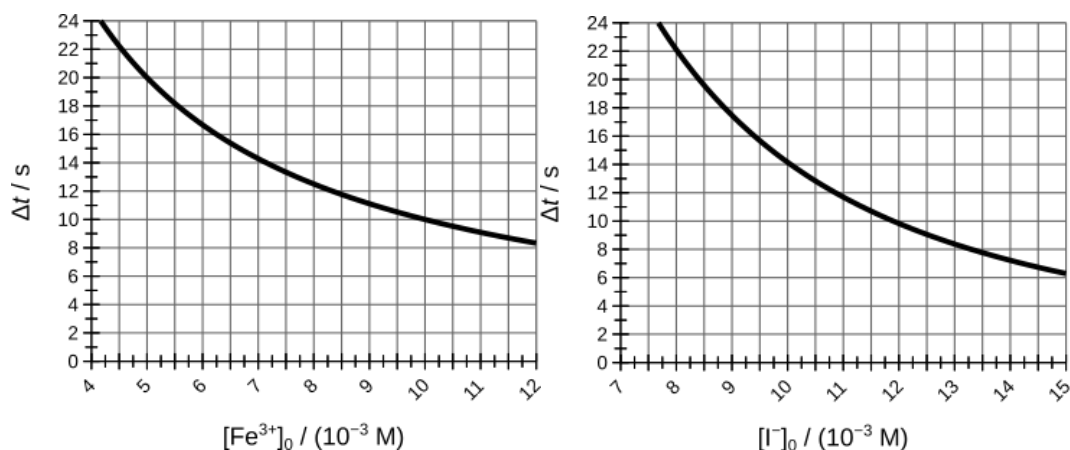
Reakcija(s):

ii)

Reakcija(s):

Jodīdjonu oksidēšanas reakcija ar dzelzs(III) joniem $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ jonu un cietes klātienē var norisināties kā „pulksteņa reakcija”. Reakcija sākas sajaucot dzelzs(III) nitrāta šķīdumu ar šķīdumu, kurš satur tiosulfātu, jodīdjonus un cieti. Šķīdums uzreiz paliek violets, jo veidojas $\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)^+$ kompleksais jons. Krāsa pakāpeniski kļūst gaišāka, līdz šķīdums kļūst bezkrāsains un tad pēkšņi paliek tumši zils, jo veidojas joda – cietes komplekss. Šīs reakcijas (jodīdjonu oksidēšana ar dzelzi(III)) kinētiku var pētīt izmantojot sākotnējo ātrumu metodi un mērot laiku (Δt), kas pagājis kopš šķīdumu sajaukšanas līdz pēkšņai krāsas maiņai. Šādos apstākļos reakcijas sākotnējais ātrums ir apgriezti proporcionāls izmērītajam laikam: $v_0 = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0/\Delta t$. Tālāk parādītie divi grafiki atspoguļo Δt vērtības, kas iegūtas sajaucot šķīdumus ar dažādām

sākotnējām koncentrācijām $[\text{Fe}^{3+}]_0$ vai $[\text{I}^-]_0$ joniem, visu citu komponentu koncentrācijas šķīdumā saglabājot konstantas.



- b)** Parādiet, kā noteikt reakcijas pakāpi attiecībā pret **i)** Fe^{3+} un **ii)** I^- joniem, kā arī aprēķiniet, cik ilgā laikā eksperimenta apstākļos $[\text{Fe}^{3+}]$ koncentrācija samazinās uz pusi no sākotnējās koncentrācijas (pusperiods).

i)

Reakcijas pakāpe attiecībā pret Fe^{3+} : _____

Pusperiods: _____

ii)

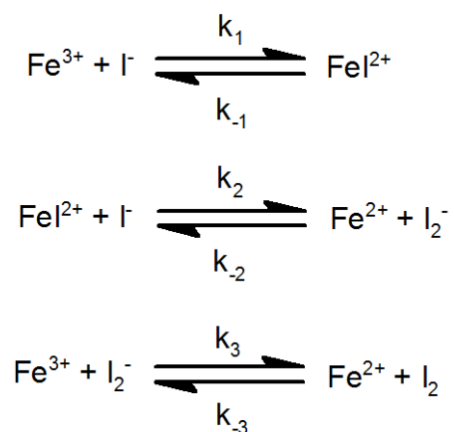
Reakcijas pakāpe attiecībā pret I^- : _____

Daži mērījumu rezultāti ir apkopoti tabulā zemāk:

| # | $[\text{Fe}^{3+}]_0$ | $[\text{I}^-]_0$ | $v_0 [\text{M s}^{-1}]$ |
|---|----------------------|------------------|-------------------------|
| 1 | 0.09900 | 0.0744 | 0.008836 |
| 2 | 0.09900 | 0.0431 | 0.002978 |
| 3 | 0.04945 | 0.0960 | 0.007319 |
| 4 | 0.00118 | 0.0960 | 0.000175 |
| 5 | 0.00118 | 0.0607 | 0.000070 |
| 6 | 0.00118 | 0.0431 | 0.000035 |

c) Aprēķināt reakcijas ātruma konstanti.

Lai izskaidrotu mehānismu Fe^{3+} jonu reducēšanai ar I^- joniem, tika piedāvāta šāda shēma:



d) Iegūstiet ātruma vienādojumu, kas parāda Fe^{3+} jonu patēriņu šajā reakcijā ($-\text{d}[\text{Fe}^{3+}]/\text{d}t$), ja reakcija notiek atbilstoši dotajai shēmai, norādiet izdarītos pieņēmumus.

- e) Izdriet secinājumu vai eksperimentālie dati sakrīt ar piedāvāto reakcijas mehānismu vai nē (Apvelciet pareizo atbildi):
- A) Sakrīt
 - B) Nesakrīt

4. Uzdevums. Pingvīnu ķīmija (10%)

Perēšanas laikā Antarktiskie Adeles pingvīni uzņem lielu daudzumu siltuma, kā rezultātā tie var ciest no karstumdūriena, kura iemesls ir gāzu sastāva un skābju-bāzu līdzsvara izmaiņas putnu asinīs. Šajā uzdevumā apskatīsim kā temperatūra ietekmē asins pH mainot $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2(\text{aq})/\text{CO}_2(\text{g})$ līdzsvaru, kurš arēji tiek regulēts ar CO_2 izmaiņām elpošanas procesā. Ir zināmi šādi dati: $\text{p}K_{\text{a}1}(38.5\text{ }^\circ\text{C}) = 6.07$, $\text{p}K_{\text{a}1}(25\text{ }^\circ\text{C}) = 6.35$, $\Delta H_{\text{vap}}(\text{CO}_2, \text{asinīs}) = 19.95\text{ kJ mol}^{-1}$ (iztvaikošanas entalpija), $K_{\text{H}}(\text{CO}_2, 38.5\text{ }^\circ\text{C}) = 2.2 \cdot 10^{-4}\text{ mol m}^{-3}\text{Pa}^{-1}$ (šķīdības konstante).



- a) Izmantojot Hendersona-Hasselbaha vienādojumu, aprēķiniet pH Adeles pingvīna asinīs normālā ķermeņa temperatūrā, kas pingvīnam ir $38.5\text{ }^\circ\text{C}$ ja $[\text{HCO}_3^-] = 29.4\text{ mM}$ un $p(\text{CO}_2) = 4.9\text{ kPa}$.

pH =

- b) Aprēķināt konstanšu $\text{p}K_{\text{a}1}(40.7\text{ }^\circ\text{C})$ un $K_{\text{H}}(\text{CO}_2, 40.7\text{ }^\circ\text{C})$ vērtības iekavās norādītajā temperatūrā.

$\text{p}K_{\text{a}1}(40.7\text{ }^\circ\text{C}) =$

$K_{\text{H}}(\text{CO}_2, 40.7\text{ }^\circ\text{C}) =$



- c) Aprēķiniet pH Adeles pingvīnu asinīs ķermeņa kritiskajā temperatūrā, kas ir 40.7 °C pieņemot, ka CO₂ spiediens saglabājas nemainīgs un HCO₃⁻ koncentrācijas atkarību no pH apraksta šādi: [HCO₃⁻] = (302.4 - 36.4·pH) mM.

pH =

- d) Aprēķiniet pH Adeles pingvīnu asinīs kritiskajā ķermeņa temperatūrā 40.7 °C ņemot vērā, ka pastiprinātas elpošanas dēļ $p(\text{CO}_2)$ samazinās līdz 1.5 kPa.

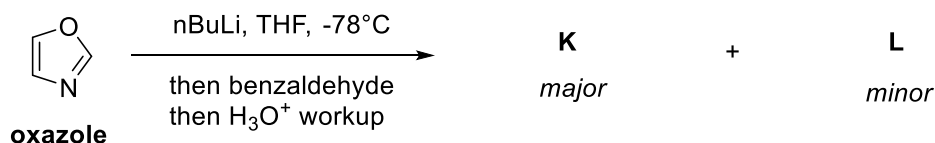
pH =

- e) Kādus simptomus pingvīniem var izsaukt pārkaršana? *Piezīme:* piedēkļi “hipo” un “hiper” ir cēlušies no grieķu vārdiem, kas attiecīgi nozīmē attiecīgi “par maz / zem” un “par daudz / virs”. Atzīmējiet pareizās atbildes:

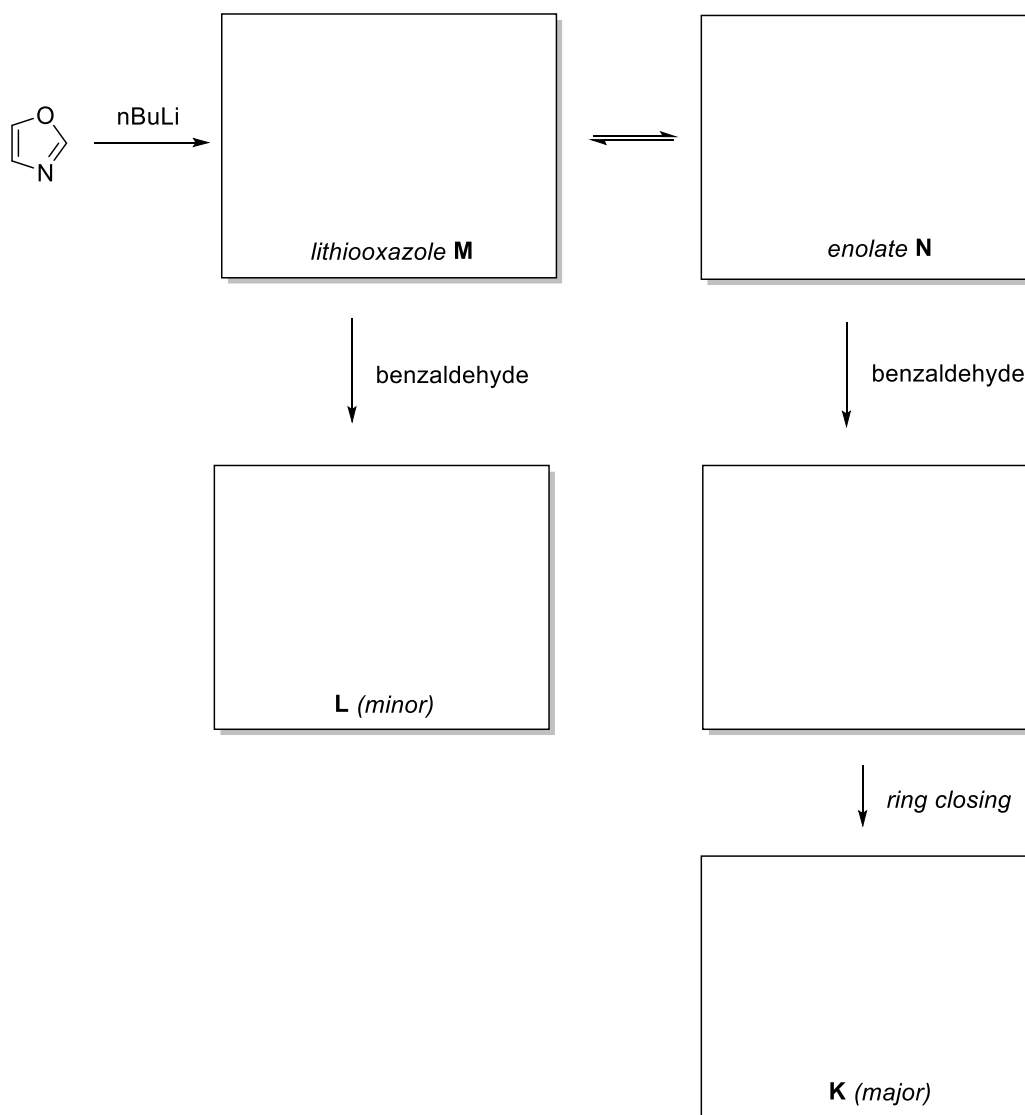
- | | |
|------------------------------|--------------------------------|
| A) Alkaloze (Alkalosis) | C) Acidoze (Acidosis) |
| B) Hipokarbija (Hypocarbica) | D) Hiperkarbija (Hypercarbica) |

5. Uzdevums. Litijēšana nogājusi greizi (11%)

Viena no populārākajām metodēm aizvietotāju ieviešanai heterocikliskos savienojumos ir litijēšana, kurai seko alkilēšana, acilēšana, pievienošanas utt. Oksazola litijēšana ir sarežģītāka un veidojas divi reģioizomēri pēc benzaldehīda pievienošanas un tālākas apstrādes ar ūdeni, turklāt mazākumā esošais izomērs ir vajadzīgais.



Iemesls tam ir tāds, ka, kad oksazols ir litijēts visskābākajā pozīcijā, iegūtais litijoksazols **M** nav stabils un ir līdzsvarā ar enolātu **N**. Enolāts **N** var uzbrukt benzaldehīdam un pēc gredzena aizvēršanās, veidot vairākuma (mažoro) pievienošanās produktu **K**.



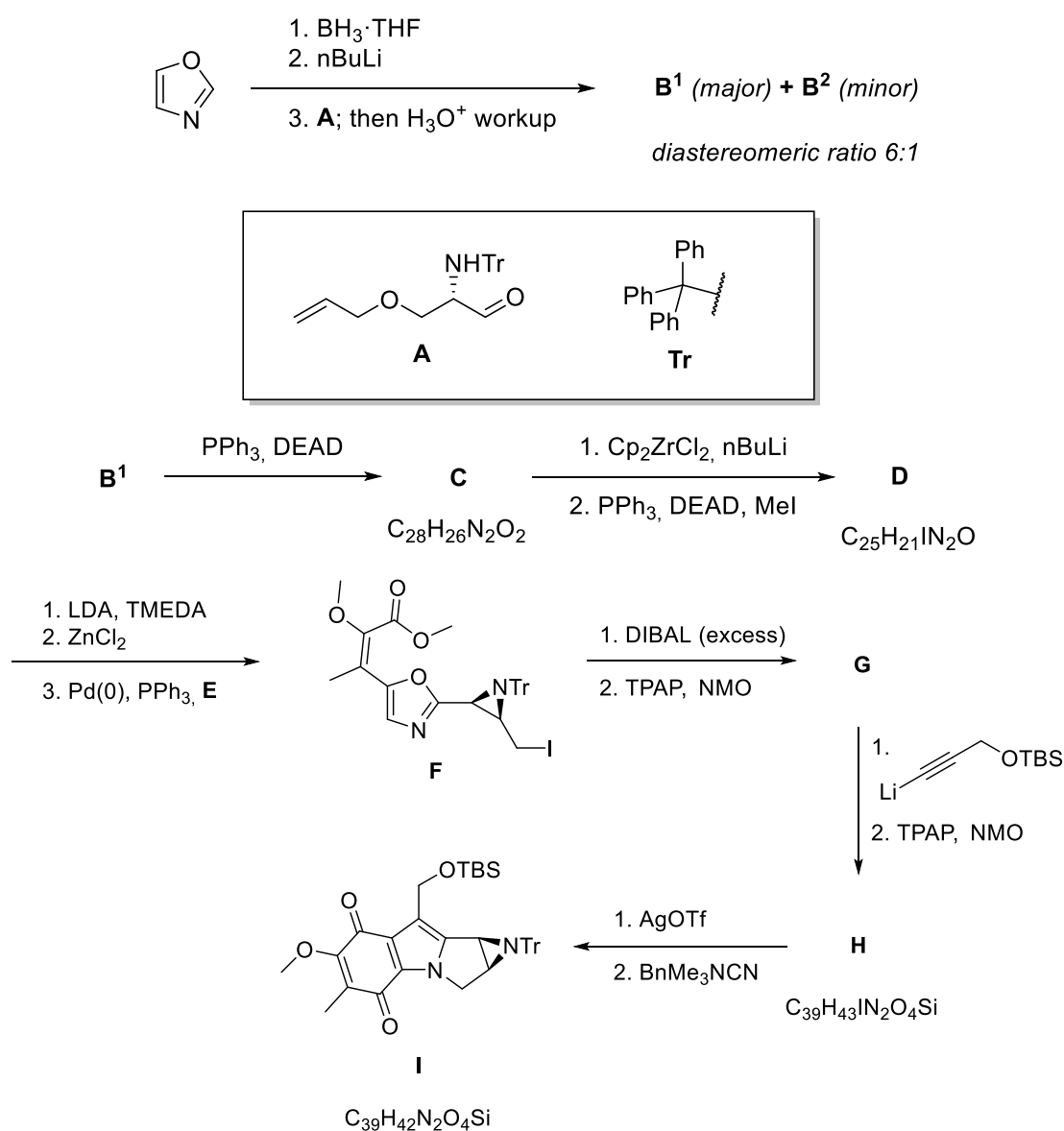
a) Uzzīmējiet visus savienojumus augstāk esošajos lauciņos.

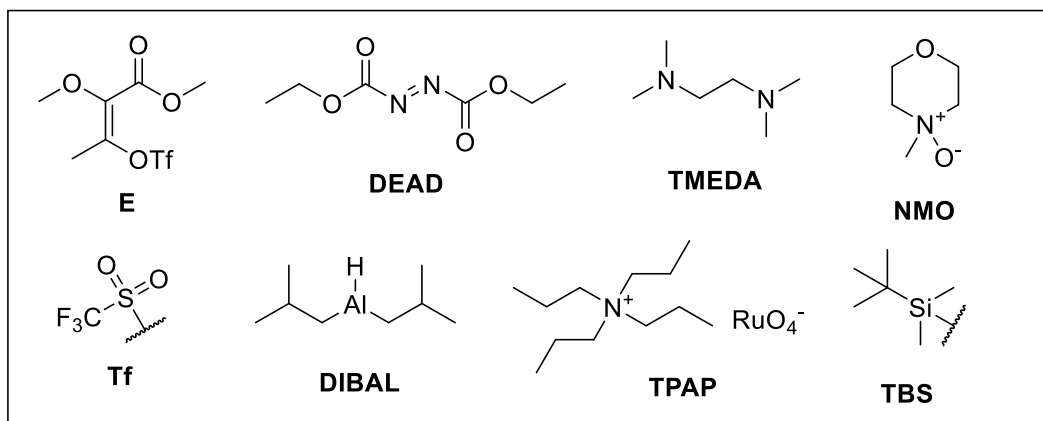
Lai novērstu šo nevēlamo selektivitāti, pirms litijēšanas pievieno 1 ekvivalentu BH_3 .

b) Izskaidrojiet, zīmējot mehānismu vai struktūru, kā BH_3 varētu izmainīt selektivitāti.



Šo metodi izmantoja neveiksmīgā sintētiska produkta Aziridīnmitosēna A sintēzē, kuram ir tāda pati pamatstruktūra kā Mitomicīniem, dabas vielām, kurām piemīt pret audzēju aktivitāte un ir interesanta struktūra. Sintēze sākas ar selektīvu oksazola litijēšanu.





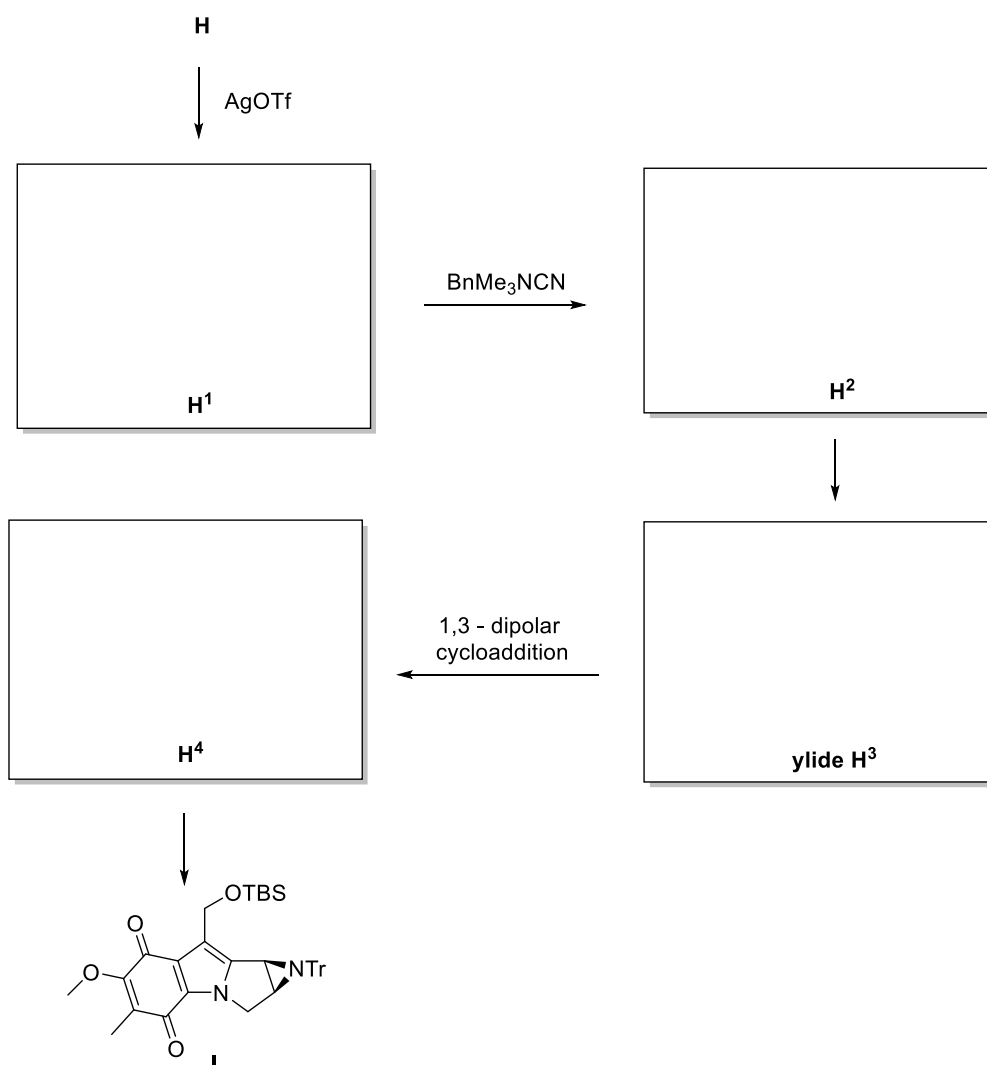
Piezīme: Cp_2ZrCl_2 , BuLi ir allil grupas noņemšanas apstākļi.

b) Uzzīmējiet savienojumus **B¹**, **B²**, **C**, **D**, **G**, **H** un norādiet stereoķīmiju.

| | |
|----------------------|----------------------|
| B¹ | B² |
| C | D |
| G | H |

d) Uzzīmējiet mehānismu pārvērtībai **B**¹ → **C**. Droši izmantojiet apzīmējumus un variet apzīmēt tās molekulas daļas, kuras nepiedalās mehānismā.

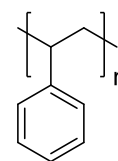
Reakcija **H** → **I** ir sarežģīta, vairāku soļu pārvērtība. Vispirms AgOTf pievieno **H**, izveidojot jonisku savienojumu **H**¹ un dzeltenu sāli. Pie **H**¹ pievieno BnMe₃NCN, kas ir cianīdjonu avots un iegūst **H**², kurš pārkārtojas uz azometīna ilīdu **H**³. Ar ilīdu **H**³ notiek iekšmolekulāra 1,3-dipolāra ciklopievienošanās reakcija, veidojot **H**⁴, kurš tad secīgi veido **I**.



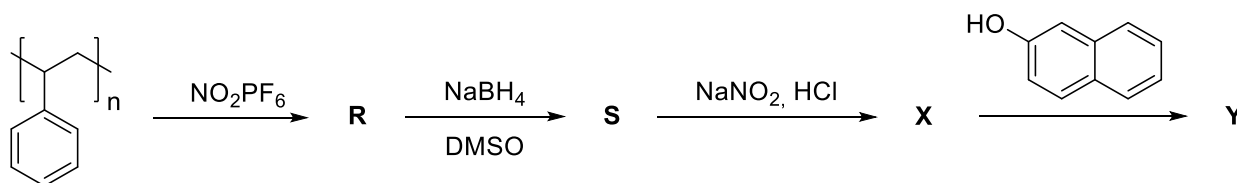
e) Uzzīmējiet visus savienojumus augstāk esošajos lauciņos.

6. Uzdevums. Deformētie polimēri (10%)

Lai izmainītu polistirola krāsu (attēlā pa labi), var izmantot tā sauktās polimēru analogās reakcijas, kuras izmaina tikai funkcionālās grupas un atstāj alkil ķēdes neskartas. Šādas reakcijas var būt noderīgas tādu polimēru sintēzē, kurus ir neiespējami izveidot no monomēriem.

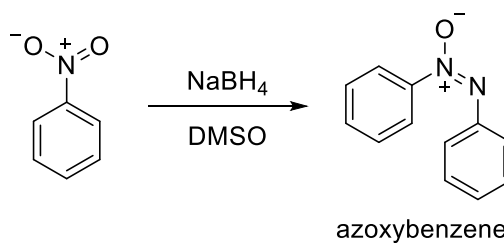


Apskatīsim vienu no modifikācijām, kuru var veikt ar polimēru (shēmā zemāk).



a) Nosakiet produktu **R** ņemot vērā, ka ne visi benzoli ir nitrēti.

NaBH_4 nav piemērots aromātisku nitro savienojumu reducēšanai, jo, šādi reducējot, veidojas vairāki blakusprodukti, piemēram, azoksibenzols:



Blakusprodukti veidojas tādēļ, ka reducēšana notiek pa soļiem.

b) Nosakiet produktu **S** un četrus citus iespējamus starpsavienojumus (**S¹**, **S²**, **S³** un **S⁴**), zinot, ka **S** ir pilnīgi reducēts.

| | |
|----------|----------------------|
| S | S¹ |
|----------|----------------------|

| | |
|----------------------|----------------------|
| S² | S³ |
| S⁴ | Brīva vieta |

c) Kuri divi starpsavienojumi noved pie azoksibenzola veidošanās? Apvelc pareizās atbildes:

- A) S¹ B) S² C) S³ D) S⁴

Kāds produkts vēl veidojas azoksibenzola veidošanās reakcijā?

d) Azoksi-produkts veidosies pie (apvelciet pareizo atbildi):

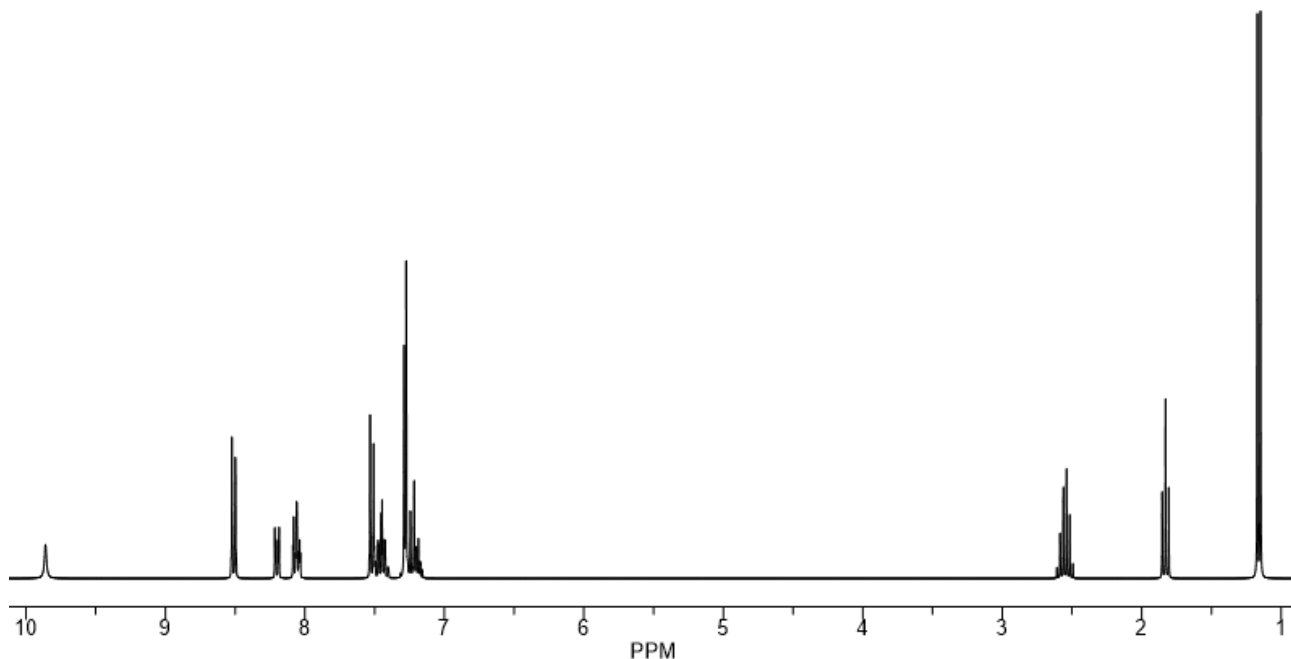
- A) augstām polistirola koncentrācijām
B) zemām polistirola koncentrācijām

Reducējot **R** piemērotākos apstākļos (ar ūdeņradi), ieguva polimēru **P**.

1.000 g **P** titrēšanai bija nepieciešami 1.920 mL 0.2000 M HCl.

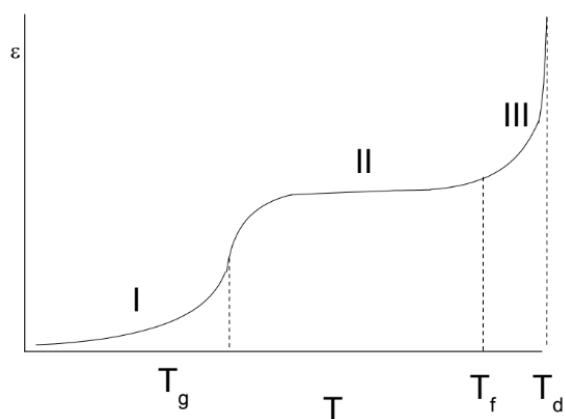
e) Aprēķiniet nitrēto benzola gredzenu moldaļu procentos, ņemot vērā, ka visas reakcijas ir kvantitatīvas.

f) Nosakiet produktus **X** un **Y**, izmantojot **Y** ^1H KMR spektru:



Y: ^1H KMR (300 MHz, CDCl_3): δ 9.86 ppm (s), 8.51 (d), 8.20-8.05 (m), 7.52-7.43 (m), 7.27-7.19 (m), 2.58-2.53 (m), 1.89-1.83 (m), 1.16 (d)

| | |
|----------|----------|
| X | Y |
|----------|----------|



segmentu kustība (**II**), pie temperatūras T_f polimērs kļūst šķidr un pie temperatūras T_d sadalās.

Svarīga polimēru mehānisko īpašību raksturozīme ir līdzsvara deformāciju ϵ atkarība no temperatūras T . ϵ apraksta polimēru ķēžu iztaisnošanos zem pieliktās slodzes (*calibrated stress*). Ja polimēra ķēdes ir kustīgas, tad paraugam ir attīstītākas līdzsvara deformācijas. Attēlā pa kreisi parādīta polistirola termomehāniskā līkne. Zemās temperatūrās polimēram ir mazas deformācijas (**I**). Pie temperatūras, lielākas par T_g , polimērs kļūst ārkārtīgi elastīgs un tā deformācijas nosaka makromolekulu



- g)** Uzskicē termomehāniskās līknes un norādi temperatūru fāžu maiņām vienā grafikā:
- i)** Nitrētām polistirolam, reducētām ar NaBH_4 pārākumā pie zemas polimēra koncentrācijas (nitrēts/nenitrēts = **5%**).
- ii)** Nitrētām polistirolam, reducētām ar NaBH_4 pārākumā pie augstas polimēra koncentrācijas (nitrēts/nenitrēts = **5%**).
- iii)** Nitrētām polistirolam, reducētām ar NaBH_4 pārākumā pie augstas polimēra koncentrācijas (nitrēts/nenitrēts = **15%**).

Padoms: atcerieties atbildi uz jautājumu **d**).