



Teorētiskais eksāmens

Vērtēšanai:

Skolēna vārds:				kods:					
Uzdevuma #									
1	2	3	4	5	6				

2022. gada 22. aprīlis
Viļņa, Lietuva

1																	18				
1 1.0079 4 H 0.28																	2 4.0026 0 He 1.40				
2	3 6.941 Li	4 9.0121 8 Be														5 10.811 B 0.89	6 12.011 C 0.77	7 14.006 7 N 0.70	8 15.999 4 O 0.66	9 18.998 4 F 0.64	10 20.179 7 Ne 1.50
3	11 22.989 8 Na	12 24.305 0 Mg														13 26.981 5 Al	14 28.085 5 Si 1.17	15 30.973 8 P 1.10	16 32.066 8 S 1.04	17 35.452 7 Cl 0.99	18 39.948 8 Ar 1.80
4	19 39.098 3 K	20 40.078 Ca	21 44.955 9 Sc	22 47.867 Ti 1.46	23 50.941 5 V 1.33	24 51.996 1 Cr 1.25	25 54.938 1 Mn 1.37	26 55.845 Fe 1.24	27 58.933 2 Co 1.25	28 58.693 4 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 74.921 6 As 1.20	34 78.96 Se 1.18	35 79.904 Br 1.14	36 83.80 Kr 1.90			
5	37 85.467 8 Rb	38 87.62 Sr	39 88.905 9 Y	40 91.224 Zr 1.60	41 92.906 4 Nb 1.43	42 95.94 Mo 1.37	43 (97.90 5) Tc 1.36	44 101.07 Ru 1.34	45 102.90 6 Rh 1.34	46 106.42 Pd 1.37	47 107.86 8 Ag 1.44	48 112.41 Cd 1.49	49 114.81 8 In 1.67	50 118.71 0 Sn 1.40	51 121.76 0 Sb 1.45	52 127.60 4 Te 1.37	53 126.90 4 I 1.33	54 131.29 Xe 2.10			
6	55 132.90 5 Cs	56 137.32 7 Ba	57-71 La-Lu	72 178.49 Hf 1.59	73 180.94 8 Ta 1.43	74 183.84 W 1.37	75 186.20 7 Re 1.37	76 190.23 Os 1.35	77 192.21 7 Ir 1.36	78 195.08 Pt 1.38	79 196.96 7 Au 1.44	80 200.59 Hg 1.50	81 204.38 3 Tl 1.70	82 207.2 Pb 1.76	83 208.98 0 Bi 1.55	84 (208.9 8) Po 1.67	85 (210) At	86 (222.0 2) Rn 2.20			
7	87 (223) Fr	88 (226.0 3) Ra 2.25	89-103 Ac-Lr	104 (261.1 1) Rf	105 (262.1 1) Db	106 (263.1 2) Sg	107 (262.1 2) 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

1.0079
4
H
0.28

← Atomic weight

← Atomic symbol

← Covalent radius, Å

57 138.90 6 La 1.87	58 140.11 5 Ce 1.83	59 140.90 8 Pr 1.82	60 144.24 Nd 1.81	61 (144.9 1) Pm 1.83	62 150.36 Sm 1.80	63 151.96 5 Eu 2.04	64 157.25 Gd 1.79	65 158.92 5 Tb 1.76	66 162.50 Dy 1.75	67 164.93 0 Ho 1.74	68 167.26 Er 1.73	69 168.93 4 Tm 1.72	70 173.04 Yb 1.94	71 174.04 Lu 1.72
89 (227.0 3) Ac 1.88	90 232.03 8 Th 1.80	91 231.03 6 Pa 1.56	92 238.02 9 U 1.38	93 (237.0 5) Np 1.55	94 (244) Pu 1.59	95 (243.0 6) Am 1.73	96 (247.0 7) Cm 1.74	97 (247.0 7) Bk 1.72	98 (251.0 8) Cf 1.99	99 (252.0 8) Es 2.03	100 (257.1 0) Fm	101 (258.1 0) Md	102 (259.1) No	103 (260.1) Lr

--	--	--

Konstantes un vienādojumi

Avogadro konstante, $N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Bolcmaņa konstante, $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Ideālas gāzes 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, $P = 1 \text{ bārs} = 10^5 \text{ Pa}$

Atmosfēras spiediens, $P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$.

Nulle Celsija skalā, $273,15 \text{ K}$

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 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 siltums atgriezeniskā procesā.

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{ideālas gāzes izotermiskajai izotermiskai izplešanai})$$

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

Integrētie ātruma vienādojumi:

Nulles kārtas $[A] = [A]_0 - kt$ Pirmās kārtas $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$

Otrā kārtas $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

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

Kods

--	--	--

Vispārīgie noteikumi

- Uz katras lapas uzrakstiet savu skolēna kodu.
- Jums tad tiek dotas 5 stundas, lai pildītu eksāmenu. Jūs varat **sākt** strādāt, kad tiek dota **START** komanda.
- Darbs **jāpārtrauc**, kad tiek dota **STOP** komanda.
- Oficiālā eksāmena versija angļu valodā ir pieejama pēc pieprasījuma un ir paredzēta tikai neskaidrību risināšanai.

Kods

--	--	--

1. uzdevums - Elementa X ķīmija

9 punkti

Elements **X** ir nozīmīgs ķīmiskajā rūpniecībā - tas tiek izmantots elektronisko ierīču pusvadītāju ražošanā, kā arī tas arī kalpo kā piedeva svina sakausējumos. Vēl pavisam nesen dažādi elementu **X** saturoši savienojumi tika izmantoti kā pesticīdi un pat kā zaļais pigments krāsvielās, tomēr šie pielietojumi vairs netiek pieņemti elementa **X** toksicitātes dēļ. Vairāki šo elementu saturoši minerāli ir sastopami Zemes garozā un lielākā daļa ir sastopami Ķīnā. Viens no šiem minerāliem ir tennantīts, kas sastāv no trīs elementiem - Cu, **X** un **Y**. Elementi **X** un **Y** ir attiecīgi atrodami periodiskās tabulas 15. un 16. grupās.

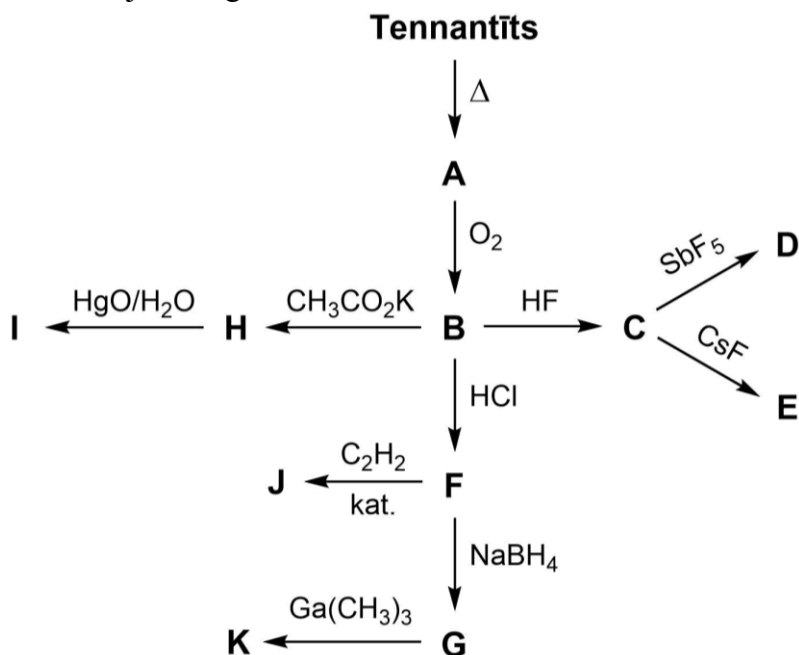
1) Nosakiet elementus **X**, **Y** un tennantīta ķīmisko formulu. Kristalogrāfiskie dati tennantīta elementāršūnai: elementāršūnas parametrs $a = 10.186 \text{ \AA}$, formulas vienības elementāršūnā $Z = 2$, blīvums $\rho = 4.6479 \text{ g cm}^{-3}$. Pieņemiet, ka elementāršūna ir kubiska. Elementu sastāvs pēc masas: $w_{\text{Cu}} = 51.56 \%$, $w_{\text{X}} = 20.26 \%$, $w_{\text{Y}} = 28.18 \%$.

<p>X -</p> <p>Y -</p> <p>Tennantīta ķīmiskā formula ir .</p>
--

Kods

--	--	--

Aplūkosim **X**-saturšu savienojumu iegūvi no šī minerāla.



Tennantīta termiskā sadalīšanā rodas cits minerāls **A**, kuram piemīt augsti simetriska struktūra un tas sastāv tikai no **X** un **Y**. Reakcijas gaitā kā blakus produkti rodas Cu_2Y un **Y** tvaiki. Tālākā savienojuma **A** oksidēšanā rodas oksīds **B** ($w_X = 75.7\%$), kas kalpo kā izejviela gandrīz visiem **X**-saturšu savienojumiem. Savienojums **C** reaģē ar SbF_5 attiecībā 1:1 veidojot sāli **D** ar **X**-saturšu katjonu un Sb-saturšu anjonu. **J**, savienojuma **F** *anti*-pievienošanās produkts acetilēnam, ir organo-**X** savienojums pazīstams arī kā luizīts, kas ir izmantots ķīmisko ieroču ražošanā. Reakcijā **F**→**G**, nātrija borhidīds kalpo kā hidrīda donors. **K** ir pusvadītājs. **H** ($w_C = 21.26\%$, $w_H = 5.35\%$, $w_X = 66.31\%$, $w_O = 7.08\%$) ir pazīstams kā kakodiloksīds, lai to iegūtu, kālija acetātam jāreaģē ar **B**. Reakcijas gaitā, var novērot blakusproduktu - kālija sāls veidošanos un gāzes izdalīšanos. 2 ekvivalenti kakodilskābes **I** ir iegūstami oksidējot 1 ekvivalentu **H**.

2) a) Atšifrējiet vielu **A-G**, **K** molekulārformulas.

A	B	C
D	E	F
G	K	<i>Vieta labojumiem</i>

Kods

--	--	--

b) Attēlojiet savienojumu **H-J** struktūras.

H	I	J
----------	----------	----------

3) Novienādojiet visas iepriekšminētās ķīmiskās reakcijas.

Reakcija	Novienādots reakcijas vienādojums
Tennantīts → A	
A → B	
B → C	
C → D	
C → E	
B → F	
F → G	
F → J	
G → K	
B → H	
H → I	

Kods

--	--	--

Līdzīgi kā saindēšanās gadījumā ar smagajiem metāliem, pacientiem, kas ir nākuši kontaktā ar **J**, var palīdzēt helācijas terapija. Plaši pazīstams piemērs kovalentai zālvielai, kas izmantota tieši luizīta saindēšanās gadījumam ir 2,3-dimerkaptopropan-1-ols, zināms arī kā Britu anti-luizīts (**BAL**).

4) Uzzīmējiet **BAL** struktūru un produktu, kas veidojas tā reakcijā ar **J**. Produkta molmasa ir $M = 258.62 \text{ g mol}^{-1}$.

BAL	BAL -luizīta addukts
------------	-----------------------------

5) Izmantojot VSEPR teoriju, nosakiet ģeometrijas vielas **D** katjonam un anjonam.

Savienojuma D anjona ģeometrija ir
Savienojuma D katjona ģeometrija ir

Kodolu magnētiskās rezonances (KMR) spektroskopija ir noderīga ne tikai organiskajā ķīmijā, bet arī, lai pētītu neorganiskus savienojumus, lai gan tas bieži vien var būt ļoti sarežģīti četrpolāru kodolu (t.i. kodoli ar spinu kvantu skaitli I lielāku par $\frac{1}{2}$) līniju paplašināšanās efektu dēļ. Gluži kā protoni ($I = \frac{1}{2}$) organisku molekulu ^1H KMR spektrā līniju skaits multiplētā var tikt paredzēts citiem KMR-aktīviem kodoliem pēc vienādojuma $2nI + 1$, kur n ir šķelto (*coupled*) kodolu skaits. Dabiskā izplatība ^{19}F ($I = \frac{1}{2}$) un **X** ($I = \frac{3}{2}$) ir 100%. Antimonam pastāv divi KMR-aktīvi kodoli: ^{121}Sb ($I = \frac{5}{2}$) un ^{123}Sb ($I = \frac{7}{2}$). Dabiskā pieejamība ^{121}Sb un ^{123}Sb ir, attiecīgi, 57.25% un 42.75%. Nākamajos jautājumos pieņemiet, ka katjonu-anjonu mijiedarbības dēļ radušās anizotropijas izlīdzinās eksperimenta gaitā un ir novērojamas tikai starpsaišu šķelšanās (*coupling*).

Kods

--	--	--

6) Paredziet rezonanču skaitu un to teorētiskos šķelšanās attēlojumus (*splitting patterns*) šķidrā stāvokļa vielas **D** KMR spektrā **a)** ^{121}Sb KMR spektrā, **b)** **X** KMR spektrā un **c)** ^{19}F KMR spektrā. Jūsu raksturojumos iekļaujiet smaiļu augstumu attiecību multiplētā kā to paredz Paskāla trijstūris. *NB! Nav nepieciešams iekļaut integrāļus vai aptuvenās ķīmiskās nobīdes.*

Kodols	Rezonanču skaits KMR spektrā	Multiplicitātes un smaiļu intensitāšu attiecības
^{121}Sb		
X		
^{19}F		

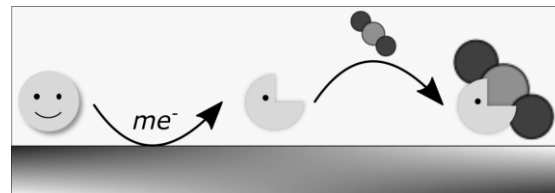
--	--	--

2. uzdevums - Elektroķīmiskas CO₂ uztveršanas termodinamika

10 punkti

Elektroķīmiska CO₂ uztveršana ir daudzsoļa metode tiešai gaisa uztveršanai, kas ļauj notvert atmosfērā esošo CO₂ un pēc tam tīrā, koncentrētā veidā atbrīvot to turpmākai izmantošanai. Šajā uzdevumā pamatosim uztveršanas procesu ar elektroķīmiju (1. daļa) un termodinamiku (2. daļa).

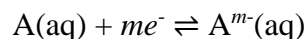
Lai arī teksts no 1. daļas attiecas arī uz 2. daļu, 2. daļas atrisināšanai nav nepieciešami rezultāti no 1. daļas.



1. Daļa - EMCS šķīdumā

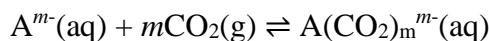
Kā vienkāršāko sistēmu varam apskatīt elektroķīmiski mediētu kompleksācijas atdalīšanu (*electrochemically mediated complexation separation*, EMCS). Šajā sistēmā redoks-aktīvais adsorbents katodā tiek aktivēts CO₂ uztveršanai, bet anodā tas tiek deaktivēts un atbrīvo CO₂. Kā konkrētāku gadījumu apskatīsim EMCS šķīdumā, kur adsorbents ir izšķīdināts šķīdumā.

Uztveršanas procesā pirmais solis ir elektroķīmiska reakcija



1. Izmantojot Nernsta vienādojumu, uzrakstiet izteiksmi reducēšanās potenciālam E.

Reducētais A^{m-} var uztvert CO₂



2. **Uzrakstiet** izteiksmi dotās reakcijas līdzsvara konstantei K, pieņemot, ka atskaites spiediens P₀ ir 1.

Ērtības labad, varam definēt kopējo adsorbenta koncentrāciju - A₀ :

$$A_0 = [A] + [A^{m-}] + [A(CO_2)_m^{m-}]$$

Un aktivēto daļu x_{A'} :

$$x_{A'} = ([A^{m-}] + [A(CO_2)_m^{m-}]) / A_0$$

Izmantojot dotos lielumus, varam sadalīt reducēšanās potenciālu E saskaitāmajos, kas saistīti ar aktivēto daļu un CO₂ spiedienu:

$$E = E^0 + RT/mF \cdot f_1(x_{A'}) + RT/mF \cdot f_2(KP_{CO_2}^m)$$

Kods

--	--	--

3. **Nosakiet** $f_1(x_{A'})$ un $f_2(KP_{CO_2}^m)$ izteiksmes.

Kods

--	--	--

Definējot E_0 kā potenciālu pie $P_{\text{CO}_2} = 0$, varam apskatīt *novirzes potenciālu* E^{nov} , kas raksturo potenciāla novirzi pie nenulles P_{CO_2} :

$$E^{\text{nov}} = E(P_{\text{CO}_2}) - E_0$$

4. **Uzrakstiet** izteiksmi E^{dev} apskatītajā gadījumā.

(Gadījumā, ja nevarējat izpildīt iepriekšējo jautājumu, izsakiet atbildi ar $f_1(x_{\text{A}'})$ un $f_2(KP_{\text{CO}_2}^m)$)

2. Daļa - Termodinamiskā analīze

Lai aprēķinātu nepieciešamo darbu uztveršanas-atbrīvošanas ciklam (capture-release cycle) varam apskatīt diagrammu analogu p - V diagrammai, kas zināma no klasiskās termodinamikas. Šajā gadījumā gan apskatām grafiku E^{nov} pret α (uzlādes stāvoklis- raksturo reducēto daļiņu relatīvo daudzumu).

Lai konstruētu interesējošo diagrammu, vispirms jāsaprot saistība starp kopējo CO_2 saturu (x_{CO_2} , normalizētu attiecībā pret A sākotnējo koncentrāciju) un CO_2 parciālspliedienu (P_{CO_2}). To raksturo dotā izteiksme:

$$x_{\text{CO}_2} = \alpha \cdot KP_{\text{CO}_2} / (1 + KP_{\text{CO}_2}) + k'_{\text{h, CO}_2} P_{\text{CO}_2}$$

Pirmais saskaitāmais apraksta to CO_2 daļu, kas ir tieši saistīta ar reducētajām A daļiņām. Lielumu α sauc par uzlādes stāvokli un ECMS gadījumā tas sakrīt ar $x_{\text{A}'}$, ko definējam jau iepriekš. Toties otrais saskaitāmais raksturo šķīdumā izšķīdušo CO_2 , šajā saskatāmajā $k'_{\text{h, CO}_2}$ ir normalizētā Henri konstante.

Pieņemam, ka konkrētajā gadījumā $K=500$, $P_{\text{CO}_2} = 1$ bar un $k'_{\text{h, CO}_2} = 0.05$ bar⁻¹.

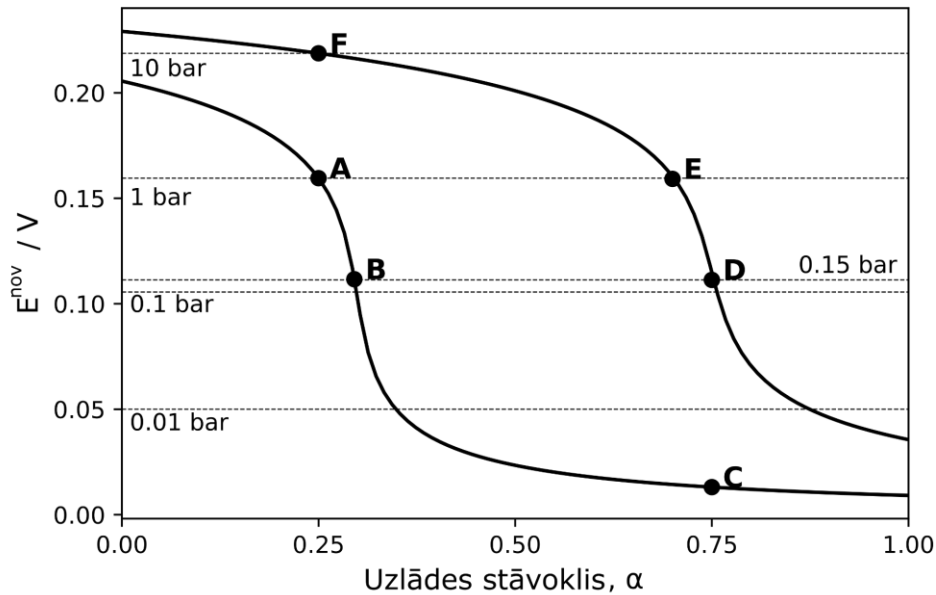
5. **Aprēķiniet** kopējo CO_2 saturu x_{CO_2} pie $\alpha=0.25$ un $\alpha=0.75$.

CO_2 uztveres un atbrīvošanās cikla laikā ir iespējami trīs dažādi termodinamiskie ceļi:

- Konstants uzlādes stāvoklis - CO_2 tiek uztverts vai atbrīvots no A, nenotiekot elektroķīmiskai reakcijai.
- Konstanta kopējā CO_2 koncentrācija - Reducēšanas(vai oksidēšanas) laikā attiecīgi šķīdumā esošais CO_2 tiek adsorbēts uz reducētajām daļiņām (vai arī atbrīvots šķīdumā) nemainoties kopējai CO_2 koncentrācijai.
- Konstants CO_2 parciālspliediens - ārējais spiediens tiek turēts nemainīgs, tādējādi uztveres vai atbrīvošanas laikā izmainās kopējā CO_2 koncentrācija un uzlādes stāvoklis, tajā pat laikā CO_2 parciālspliediens nemainās.

--	--	--

Dotais grafiks raksturo E^{nov} pret α diagrammu. Nepārtrauktās līnijas norāda konstantu kopējo CO_2 koncentrāciju (x_{CO_2} ir nemainīgs), bet raustītās līnijas norāda konstantu CO_2 parciālspliedienu (P_{CO_2} ir nemainīgs). Iezīmētie punkti **A-F** norāda īpašos punktus uztveres-atbrīvošanas cikla laikā, tie tiks aprakstīti vēlāk šajā uzdevumā. Ievērojiet, ka 5. jautājumā jau esiet izrēķinājuši x_{CO_2} vērtību punktos **A** un **E** (ja arī neizrēķinājat, precīzas vērtības nav īpaši svarīgas).



6. **Aprēķiniet** parciālspliedienu P_{CO_2} punktā C.

(Gadījumā, ja nevarējāt izrēķināt x_{CO_2} iepriekšējā uzdevumā, izmantojiet vērtību $x_{\text{CO}_2} = 0.35$)

Kods

--	--	--

Uztveršanas-atbrīvošanas ciklu varam apskatīt divos robežgadījumos. Abos gadījumos sākotnējais uzlādes stāvoklis ir 0.25, adsorbcijas laikā gāzes padeves plūsmas spiediens ir 0.15 bar, kā arī adsorbcija notiek līdz tiek sasniegts uzlādes stāvoklis 0.75. Atbrīvošanas laikā CO₂ tiek atbrīvots kā tīra gāze ar parciālspliedienu 1 bar.

Četru posmu sistēma:

1. Notiek adsorbenta aktivācija (t.i. pieaug uzlādes stāvoklis) pie konstantas kopējās CO₂ koncentrācijas.
2. Aktivētais adsorbents nokļūst saskarē ar padeves gāzi līdz sasniegts padeves gāzes parciālspliediens.
3. Adsorbents tiek deaktivēts, uzlādes stāvoklim samazinoties. Procesa beigās CO₂ parciālspliediens sasniedz 10 bar.
4. CO₂ tiek izlaists no sistēmas gāzveida fāzē pie 1 bar spiediena.

Divu posmu sistēma:

1. Adsorbents tiek aktivēts tajā pat laikā kad notiek CO₂ uztvere.
2. Adsorbents tiek deaktivēts tajā pat laikā kad notiek CO₂ atbrīvošana.

7. **Norādiet** aprakstītos posmus E^{nov} pret α diagrammā, izmantojot grafikā dotos punktus.

(Norādiet kā: 1. X līdz Y)

Četru posmu sistēma:

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.

Divu posmu sistēma:

- 1.
- 2.

Darbs, kas nepieciešams uztveres-atbrīvošanas ciklam, ir vienāds ar laukumu, ko ietver attiecīgais cikls E^{nov} pret α diagrammā.

8. **Atzīmējiet** pareizo atbildi, pamatojoties uz jūsu atbildi iepriekšējā jautājumā.

- Četru posmu sistēmai nepieciešams mazāks darbs.
 - Divu posmu sistēmai nepieciešams mazāks darbs.

--	--	--

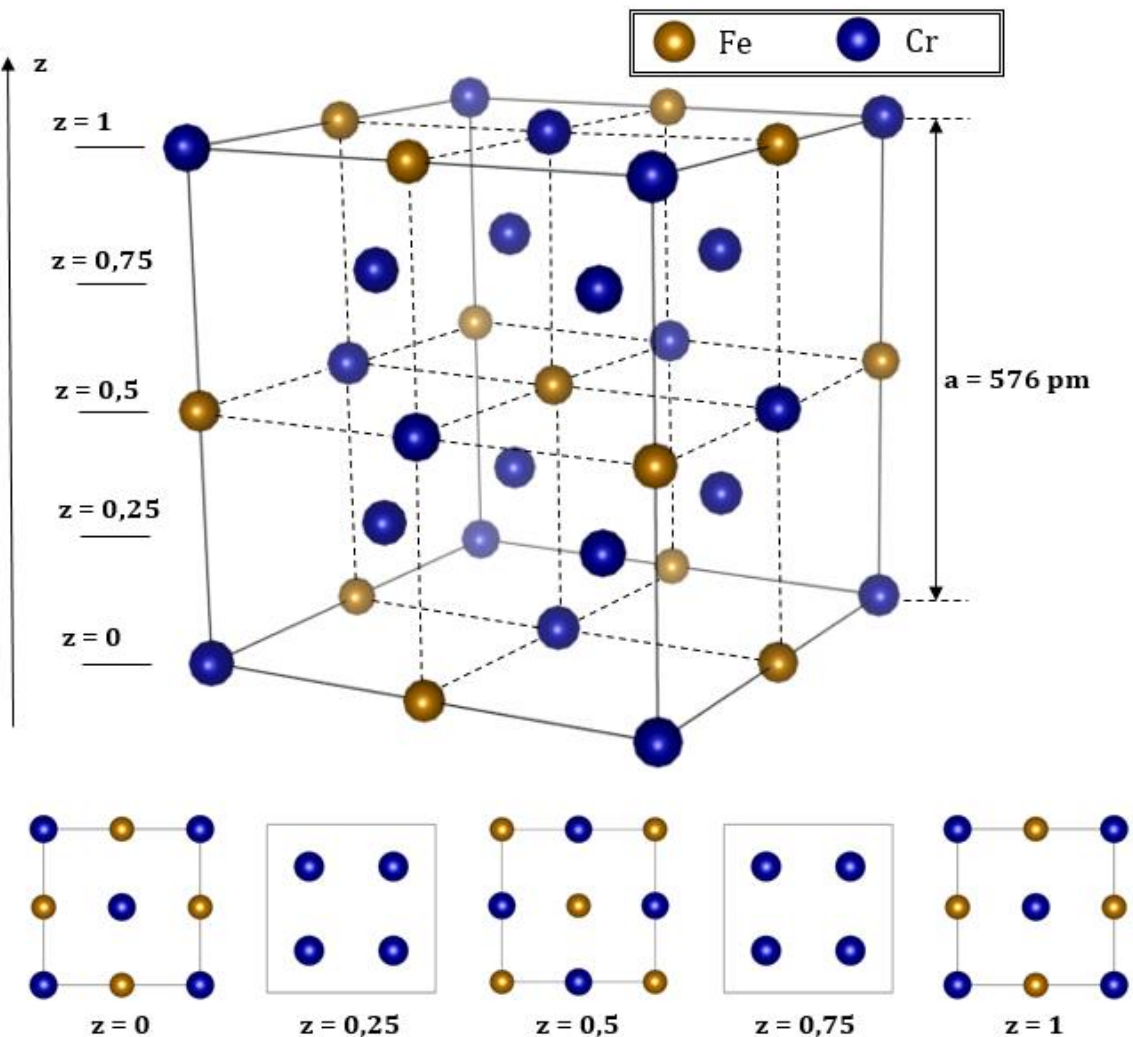
3. uzdevums - Šķīdums ≠ šķidrums

12 punkti

Mēs esam pieraduši pie termina “šķīdums” attiecībā pret šķidriem materiāliem. Tomēr cieti šķīdumi arī pastāv. Cietos šķīdumos dažādi atomi vai joni veido savienojumus ar dažādu stehiometrisko sastāvu, bet kristāliskais režģis paliek nemainīgs.

Ferrohromam ir empīriskā formula $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$ (x – nevesels skaitlis). Gan dzelzs, gan hroms veido tilpumcentrētu kubisku (BCC) kristālrežģi, tāpēc to cietajam šķīdumam ir tāds pats režģis, ja kristāla režģa mezglos (nodes) noteikts dzelzs atomu daudzums ir aizstāts ar hroma atomiem.

Viena ferrohroma kubiskā šūna un piecas planārās projekcijas, kas ir perpendikulāras z asij, ir parādītas 1. attēlā.



1. Attēls Ferrohroma kubiskā šūna un tās piecas planārās projekcijas gar z asi.

Kods

--	--	--

1. Pieņemot, ka 1. attēlā dotā kubiskā šūna atbilst visa materiāla sastāvam, aprēķiniet x vērtību empīriskajā formulā $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$.

2. 1. attēlā norādītās šūnas režģa garums ir 576 pikometri. Aprēķiniet ferrohroma blīvumu. Izsakiet atbildi $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Kods

--	--	--

3. Eksperimentāli noteiktais ferrohroma blīvums atšķiras par 5 %, salīdzinot ar rezultātu, ko aprēķinājāt 2. jautājumā. Kurš no dotajiem apgalvojumiem var izskaidrot šādu atšķirību? **Apvelciet pareizās atbildes burtu(s)**

a)	Papildu Fe vai Cr atomi var interkalēt (iesprausties) oktaedriskos vai tetraedriskos režģa tukšumos
b)	Vakanču veidošanās kristāla režģa mezglos (nodes of crystal lattice)
c)	Režģī esošo Fe un Cr atomu nejauša sadalījuma dēļ, viena kubiskā šūna neatbilst ideāla materiāla faktiskajam sastāvam.
d)	Ķīmiskā mijiedarbība starp Fe un Cr izraisa būtiskas Fe un Cr atomu metālisko rādus izmaiņas
e)	Cietos šķīdumos režģa parametru vērtības ievērojami svārstās

Jonu cietos šķīdumos var iegūt, apvienojot divus vai vairākus jonu savienojumus. Dažādu lādiņu katjonu vai anjonu aizstāšana režģī rada īpatnējas fizikālās īpašības šādos materiālos.

Forsterīts ir minerāls, kura empīriskā formula ir Mg_2SiO_4 . Silīcijs ir kovalenti saistīts ar skābekļa atomiem, un magnija joni aizņem oktaedriskus tukšumus ortorombiskajā režģī. Reakcijā starp forsterītu un lantāna (III) oksīdu tiek iegūts $La_xMg_ySiO_4$ ciets šķīdums un vēl viens blakusprodukts, kas nesatur lantānu.

4. Uzrakstiet blakusprodukta ķīmisko formulu.

--

5. Izsakiet indeksu y kā funkciju no x.

--

Kods

--	--	--

6. La^{3+} joniem aizstājot Mg^{2+} jonus, veidojas noteikta vakanču koncentrācija. Vakances ietekmē jonu cietā šķīduma elektrisko vadītspēju. Kurš elektriskā lādiņa pārnese mehānisms norit $\text{La}_x\text{Mg}_y\text{SiO}_4$ cietā šķīdumā? *Apvelciet vienu pareizās atbildes burtu.*

a)	Mg^{2+} migrē uz vakanci, Mg^{2+} mezglā veidojas jauna vakance
b)	La^{3+} migrē uz vakanci, La^{3+} mezglā veidojas jauna vakance
c)	Si^{4+} migrē uz vakanci, Si^{4+} mezglā veidojas jauna vakance
d)	O^{2-} migrē uz vakanci, O^{2-} mezglā veidojas jauna vakance
e)	Mg^{2+} vai La^{3+} migrē uz vakanci, Mg^{2+} vai La^{3+} mezglā veidojas jauna vakance
f)	Mg^{2+} , La^{3+} vai Si^{4+} migrē uz vakanci, Mg^{2+} , La^{3+} vai Si^{4+} mezglā veidojas jauna vakance
g)	Mg^{2+} , La^{3+} , Si^{4+} vai O^{2-} migrē uz vakanci, Mg^{2+} , La^{3+} , Si^{4+} vai O^{2-} mezglā veidojas jauna vakance
h)	Brīvie elektroni migrē no vakances uz vakanci

7. Veicot elektrovadītspējas mērījumus, tika aprēķināts, ka ar lantānu leģētā forsterītā vakanču koncentrācija ir $6.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Materiāla blīvums ir $3.223 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Viena elementāršūna satur vienu silīcija un četrus skābekļa atomus. Aprēķināt indeksu x formulā $\text{La}_x\text{Mg}_y\text{SiO}_4$, pieņemot, ka visas vakances veidojas $\text{La}^{3+}\text{-Mg}^{2+}$ apmaiņas dēļ.

--

Kods

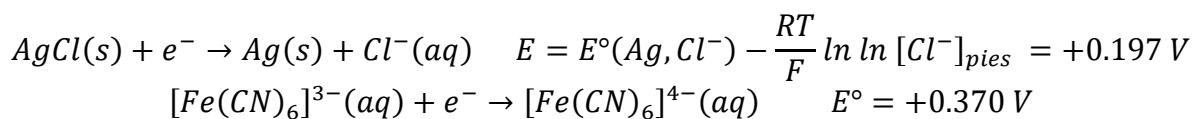
--	--	--

Katjoni var interkalēties jonu savienojumos, izmantojot dažādus mehānismus. Piemēram, dzelzs (II) oksīds FeO var reaģēt ar litija oksīdu Li₂O, veidojot cietu šķīdumu Li_xFe_{1-x}O. Reakcijas laikā daļa dzelzs atomu oksidējas līdz +3 oksidācijas pakāpei. Viena no vienkāršākajām metodēm šāda cieta šķīduma sastāva analīzei ir elektroķīmiska Fe³⁺/Fe²⁺ attiecības noteikšana. Apzīmēsim attiecību $r = \frac{n(Fe^{3+})}{n(Fe^{2+})}$, kur $n(Fe^{3+})$ un $n(Fe^{2+})$ ir attiecīgi Fe³⁺ un Fe²⁺ molārie daudzumi. Empīriskā formulā indeksa x un attiecības r apgrieztās vērtības ir lineāri saistītas (a un b – veseli skaitļi):

$$\frac{1}{x} = a \cdot \frac{1}{r} + b$$

8. Aprēķiniet vērtības a un b.

Li_xFe_{1-x}O tiek izšķīdināts neoksidējošā skābē un tiek pievienots nātrija cianīda pārākums, lai visus dzelzs atomus saistītu [Fe(CN)₆]⁴⁻ un [Fe(CN)₆]³⁻ kompleksajos jonus. Šajā šķīdumā ir iegremdēti divi elektrodi: darba Pt elektrods un references AgCl|Ag, Cl⁻ elektrods, kas piepildīts ar piesātinātu KCl šķīdumu. Eksperimenta sākuma brīdī noteiktā potenciālu starpība bija 0,092 V, pēc tam tika novērota [Fe(CN)₆]⁴⁻ koncentrācijas palielināšanās. Redoks potenciāli pie 298 K un 1 bar ir:



--	--	--

9. Aprēķiniet attiecību r un indeksu x no elektroķīmisko mērījumu datiem.

Organiskie cietie šķīdumi ir pievilcīgi to optisko īpašību dēļ. Piemēram, p-brombenzaldehīda atvasinājumi kristāliskā stāvoklī vāji fosforescē (izstaro gaismu). Bet, ja p-brombenzaldehīda atvasinājums (**A**) tiek kokristalizēts ar 1,4-dibrombenzolu (**B**), veidojas ciets fosforescējošs šķīdums. **B** molekulas pārtrauc mijiedarbības starp **A** molekulām un neļauj ierosinātajām **A** molekulām vibrācijas relaksāciju. Šim cietajam šķīdumam ir primitīva ortorombiska struktūra, kur mezglus var aizņemt vai nu **A**, vai **B** (2. attēla (a)).

Lai novērtētu materiāla fosforescences intensitāti I , var izmantot vienkāršu kinētisko modeli:

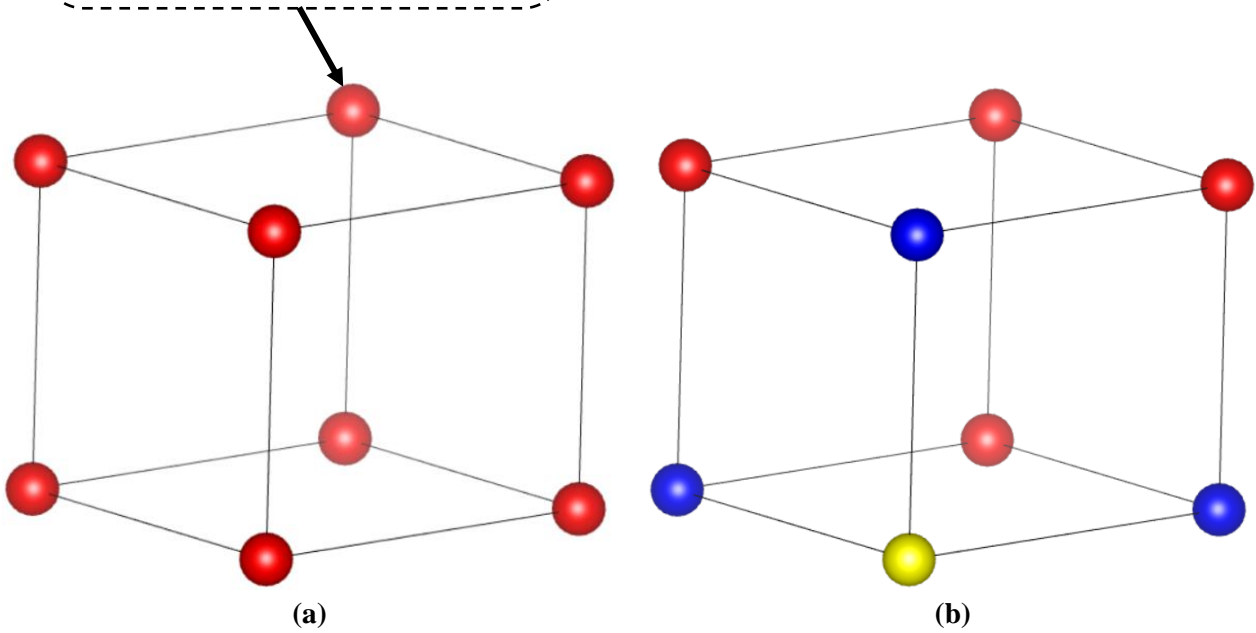
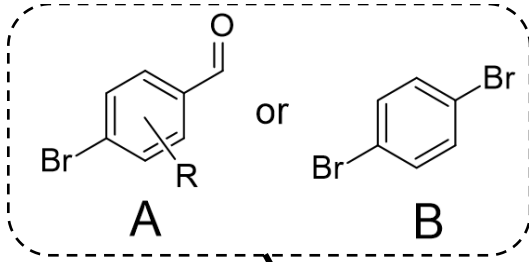
$$I = \frac{CN \cdot k_{ph}}{k_{ph} \cdot r_0^2 + k_{vib} \cdot \sum_i (CN_i^2 \cdot r_i^2)}$$

CN – koordinācijas skaitlis, definējē vidējo **A** molekulu skaitu ap izvēlēto **A** molekulu. k_{ph} un k_{vib} ir fosforescences un vibrācijas relaksācijas ātruma konstantes, r_0 ir konstante un CN_i ir vidējais to **A**

Kods

--	--	--

molekulu skaits, kas atrodas noteiktā attālumā r_i no izvēlētās A molekulas. r_0 un r_i ir jāizsaka angstrēmos (Å). CN , CN_i un r_i vērtības jāņem vērā tikai pirmajam koordinācijas apvalkam (tuvākie atomi 2. attēla (b)).



2. Attēls a) primitīva ortorombiska šūna ar parametriem a , b , c un mezglu pozīcijām, kas atzīmētas kā sarkanas bumbiņas; b) ja ir izvēlēta dzeltenā molekula, zilās molekulas atrodas pirmajā koordinācijas apvalkā

10. Parādiet, ka ortorombiskajam režģim ar dažādu vienību šūnu garumu a , b , c , fosforescences intensitāti var aprēķināt, izmantojot zemāk esošo formulu.

$$I = \frac{9 \cdot CN \cdot k_{ph}}{9 \cdot k_{ph} \cdot r_0^2 + k_{vib} \cdot CN^2 \cdot (a^2 + b^2 + c^2)}$$

Kods

--	--	--

11. Cieto šķīdumu **X** pagatavo, kokristalizējot **A** un **B** attiecībā $n(A):n(B) = 1:1$. Cieto šķīdumu **Y** sagatavo, kokristalizējot **A** un **B** attiecībā $n(A):n(B) = 2:1$. **X** fosforescē 1,25 reizes intensīvāk nekā **Y**. Aprēķiniet ortorombiskās elementāršūnas diagonāles garumu, ja $\frac{k_{ph}}{k_{vib}} \approx 10^{-4}$ un $r_0 \approx 710 \text{ \AA}$.

Kods

--	--	--

4. uzdevums - Kinētika

9 punkti

Dota reakcija, kas norisinās pēc nezināma mehānisma:



1. Pieņemiet, ka reakcija (0) ir otrās kārtas attiecībā pret [B].

1. 1. **Izvēlieties** VISUS atbilstošos mehānismus, kas atbilst 1. punktā sniegtajam pieņēmumam.

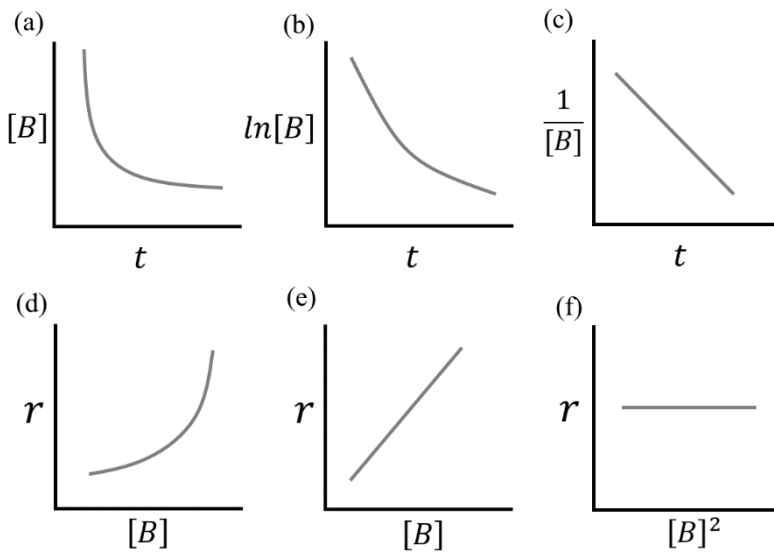
Piezīme: apzīmējumi "slow" un "fast" parāda, ka minētais reakcijas solis notiek attiecīgi lēni un ātri.

- (a) $A + B \longrightarrow AB$ *slow*
 $AB + B \longrightarrow AB_2$ *fast*
- (b) $B + B \longrightarrow B_2$ *slow*
 $A + B_2 \longrightarrow AB_2$ *fast*
- (c) $A + B \longrightarrow AB$ *fast*
 $AB + B \longrightarrow AB_2$ *slow*
- (d) $A + A \longrightarrow A_2$ *slow*
 $B + B \longrightarrow B_2$ *slow*
 $A_2 + B_2 \longrightarrow AB_2 + A$ *fast*

- | |
|--|
| <input type="checkbox"/> Mehānisms (a) |
| <input type="checkbox"/> Mehānisms (b) |
| <input type="checkbox"/> Mehānisms (c) |
| <input type="checkbox"/> Mehānisms (d) |

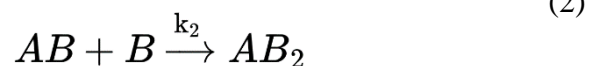
--	--	--

1. 2. **Izvēlieties** VISUS grafikus, kas varētu attēlot saistību starp $[B]$ un laiku t vai reakcijas (0) ātrumu r , un atbilst pieņēmumam, kas sniegts 1. punktā. Pieņemiet konstantu $[A]$.



- | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Grafiks (a) | <input type="checkbox"/> Grafiks (d) |
| <input type="checkbox"/> Grafiks (b) | <input type="checkbox"/> Grafiks (e) |
| <input type="checkbox"/> Grafiks (c) | <input type="checkbox"/> Grafiks (f) |

Īstenībā, reakcija (0) norisinās pēc zemāk norādītā mehānisma:



2. Katriem zemāk norādītajiem nosacījumiem **nosakiet**, vai iepriekš parādītā mehānisma ātrumu ierobežojošais solis ir solis (1), solis (2) vai neviens. Pieņemiet, ka $[A]$ un $[B]$ ir daudz lielāki par $[AB]$ un $[AB_2]$.

2. 1. $k_1 \gg k_{-1}; k_2 \gg k_1$

2. 2. $k_1 \gg k_{-1}; k_2 \ll k_1$

2. 3. $k_1 \gg k_{-1}; k_2 \cong k_1$

2. 4. $k_1 \cong k_{-1}; k_2 \ll k_1$

Kods

--	--	--

Nosacījumi 2. 1.	Solis (1) <input type="checkbox"/>	Solis (2) <input type="checkbox"/>	Neviens <input type="checkbox"/>
Nosacījumi 2. 2.	Solis (1) <input type="checkbox"/>	Solis (2) <input type="checkbox"/>	Neviens <input type="checkbox"/>
Nosacījumi 2. 3.	Solis (1) <input type="checkbox"/>	Solis (2) <input type="checkbox"/>	Neviens <input type="checkbox"/>
Nosacījumi 2. 4.	Solis (1) <input type="checkbox"/>	Solis (2) <input type="checkbox"/>	Neviens <input type="checkbox"/>

Traukā tika ievietots nezināms daudzums reaģentu A un B apstākļos, kas veicina reakciju (0).

3. Laikā $t = t_1$, intermediāta AB koncentrācija ir palikusi konstanta, t.i. $[AB] = [AB]_{const}$, un reaģenta A koncentrācija ir sasniegusi noteiktu vērtību, t.i. $[A] = [A]_1$.

3. 1. Izsakiet ātruma konstanšu attiecību $\frac{k_1}{k_2}$, izmantojot apzīmējumus $[A]_1$ un $[AB]_{const}$. Pieņemiet, ka $k_1, k_2 \gg k_{-1}$.

$$\frac{k_1}{k_2} =$$

Kods

--	--	--

4. Laikā $t = t_2$, un atšķirīgā temperatūrā, reakcijas maisījumam tika pievienots noteikts daudzums kāda reaģenta C . C mijiedarbojas ar starpproduktu AB pēc sekojošās reakcijas:



Eksperimentāli noteiktais ABC veidošanās ātrums, r , var tikt izteikts kā $r = k_{obs} \cdot a$, kur k_{obs} ir novērotā ātruma konstante ABC veidošanai un a ir noteikta/-u savienojuma/-u koncentrācijas/-u reizinājums.

4.1. Pieņemot, ka dotajos apstākļos soļi (1) un (2) norit daudz lēnāk nekā solis (3), **parādiet**, ka novērotā ātruma konstante k_{obs} , ir aptuveni vienāda ar ātruma konstanti k_1 .

Maisījuma temperatūra tika palielināta līdz noteiktai vērtībai, pie kuras ātruma konstantes k_2 un k_3 paliek vienādas.

4.2. Izmantojot zīmes $>$, $<$ un/vai \cong , **norādiet** attiecību starp reakciju (2) un (3) pirmseksponeciālajiem faktoriem, attiecīgi, A_2 un A_3 , un aktivācijas enerģijām, E_{a2} un E_{a3} . Pieņemiet, ka pirmseksponeciālie faktori un aktivācijas enerģijas šīm reakcijām nav atkarīgas no temperatūras.

$$A_2 \square A_3$$

$$E_{a2} \square E_{a3}$$

Kods

--	--	--

5. Traukā tika pievienoti noteikti vielu B , C un AB daudzumi apstākļos, kas sekmē tikai reakciju (2) un (3) norisi. Pieņemiet, ka vielas AB sākotnējā koncentrācija $[AB]_0$ ir daudz lielāka par vielu B un C sākotnējām koncentrācijām $[B]_0$ un $[C]_0$.

Laikā $t = t_3$, tika nomērītas savienojumu AB_2 un ABC koncentrācijas un to vērtības izrādījās vienādas.

5.1. **Izsakiet** vielu B un C sākotnējo koncentrāciju attiecību $\frac{[B]_0}{[C]_0}$ ar $[AB]_0$, k_2 , k_3 un t_3 .

$$\frac{[B]_0}{[C]_0} =$$

Kods

--	--	--

5. 2. **Aprēķiniet** reakciju (2) un (3) ātrumu attiecību $\frac{r_2}{r_3}$, laikā $t = t_3$, kur $[AB]_0 = 1.20 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $k_2 = 1.40 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_3 = 5.60 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ un $t_3 = 2.50 \cdot 10^3 \text{ s}$.

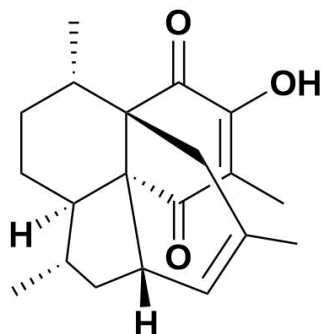
$$\frac{r_2}{r_3} =$$

--	--	--

5. uzdevums - (-)-Kolombiasīna A totālā sintēze

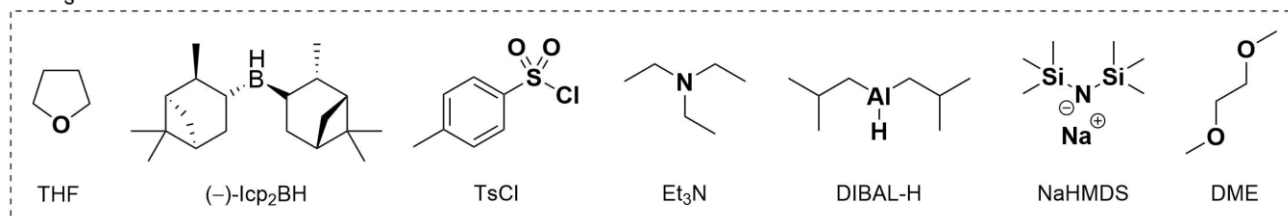
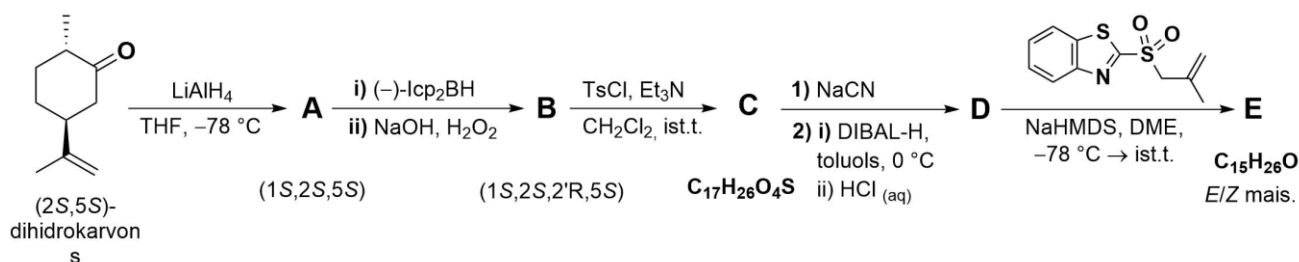
10 punkti

(-)-Kolombiasīns **A** ir dabasviela, kas pirmo reizi izolēta no koraļļu sugas, kas atrodama Sanandreasas salas krastā Kolumbijā. Pēc sākotnējās īstenotās totālās sintēzes un struktūras noteikšanas, ko veica K. C. Nicolaou un kolēģi 2001. gadā, Kolombiasīns **A** un strukturāli līdzīgi savienojumi tika iegūti, izmantojot dažādas sintēzes metodes. Oglekļa skeleta uzbūve šajā gadījumā rada dažus diezgan unikālus izaicinājumus sintētiskajiem ķīmiķiem. Visievērojamākais ir tas, ka divi blakus esošie ceturtējie oglekļi, kas atrodas Kolombiasīna **A** karbociklu centrā, ir atzīti par dažiem no izaicinošākajiem šī dabasvielas iegūšanas aspektiem.



(-)-Kolombiasīns **A**

Šajā uzdevumā jūs sekosiet D. C. Harrowven un kolēģu pieejai, kas sākas diezgan vienkārši, bet noslēdzas iespaidīgā veidā. Sintēze sākas no enantiotīra dihidrokarvona. Shēmas pirmajā daļā, pēc pāris vienkāršām transformācijām tiek iegūts konjugēta diēna **E** *E/Z* izomēru maisījums. Savienojumu **A** un **B** stereokīmiskās konfigurācijas ir dotas zemāk esošajā shēmā. Zināms, ka reakcijā **C** → **D**, solī 2), notiek nepilnīga reducēšana. Zināms arī, ka **C** un **D** abi satur otrējo hidroksilgrupu.



Kods

--	--	--

1) Attēlojiet struktūras savienojumiem **A-E**, ņemot vērā stereokīmiju.

A	B	C
D	E	<i>Vieta labojumiem</i>

2) No dotā saraksta izvēlieties vispiemērotāko šķīdinātāju reakcijai **C** + NaCN.

- *n*-heksāns
- toluols
- NH₃(l)
- 1,2-dihloretāns (DCE)
- dimetilsulfoksīds (DMSO)
- kefīrs
- 1:1 MeOH/H₂O ar 5% H₂SO₄

3) Attēlojiet reakcijas mehānismu pārvērtībai **D**→**E** un skaidri norādiet trīs reakcijas gaitā radušos blakusproduktus. Jūs drīkstat saīsināt molekulas/-u daļas, kas reakcijā nepiedalās. *Padoms: reakcija norit caur anjonisku spirociklisku starpstāvokli. Spiro savienojumi ir molekulas, kuras satur vismaz divus ciklus ar vienu kopīgu atomu.*

Kods

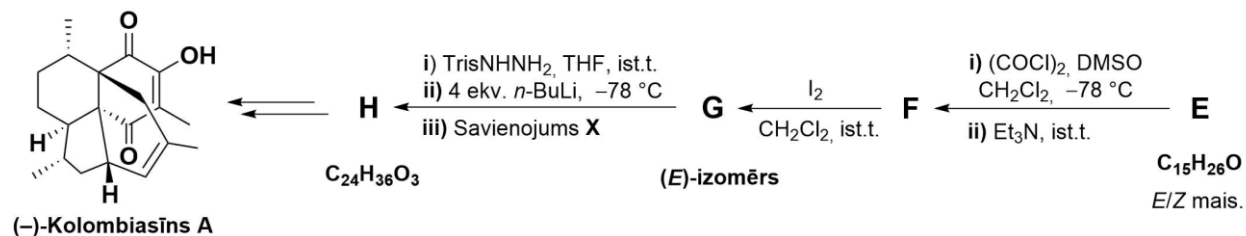
--	--	--

4) Īsumā izskaidrojiet, izmantojot attiecīgās ${}^3J_{\text{H-H}}$ šķelšanās (*coupling*) konstantes, kā būtu iespējams noteikt *E/Z* izomēru attiecību savienojumam **E** izmantojot ${}^1\text{H}$ KMR spektroskopiju.

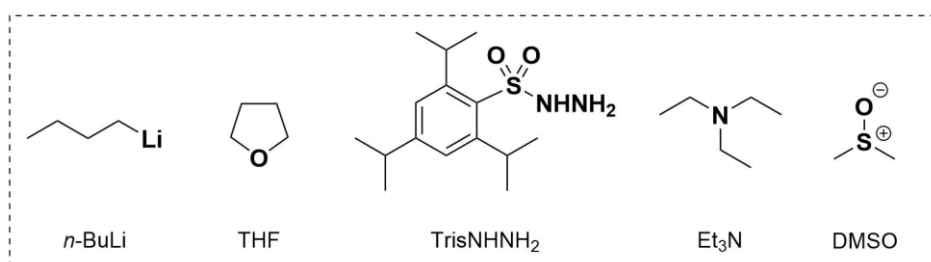
Kods

--	--	--

Nākamajā sintēzes daļā, savienojuma **E** *E/Z* izomēru maisījums vispirms tiek oksidēts par **F** pēc tam, izmantojot katalītisku I_2 , pārvērsts par stereoķīmiski tīru **G**. Savienojums **G** ir pakļauts interesantai reakciju ķēdei. Vispirms, alkenilitija daļiņa tiek ģenerēta *in situ* no **G** (Šapīro (*Shapiro*) reakcija), kas pēc tam veic nukleofīlo pievienošanos savienojumam **X**. Pēc reakcijas maisījuma apstrādes tiek iegūts α -hidroksi ketons **H**. *Padoms: Pirmais solis Šapīro reakcijā ir hidrazona veidošanās kondensācijas ceļā.*



(-)-Kolombiasīns A



Informācija par savienojumu **X**:

- Elementu sastāvs: C - 64.27 %; H - 7.19 %; O - 28.54 %.
- ^1H KMR (300 MHz, CDCl_3): δ 2.19 (s, 1H), 1.62 (s, 3H) milj.d. *NB! Dotie integrāļi ir relatīvie nevis absolūtie.*
- ^{13}C KMR (75 MHz, CDCl_3): δ 199.9, 195.9, 192.8, 182.7, 87.5, 28.7, 9.3 milj.d.
- Izvēlētie IS spektroskopijas dati: ν_{max} (cm^{-1}) - 1799, 1748, 1584, 1395.

5) Norādiet četrus mazmolekulārus blakusproduktus, kas veidojas solī **E**→**F**.

Kods

--	--	--

6) Attēlojiet savienojumu **F**, **G**, **X** un **H** struktūras, ņemot vērā stereokīmiju, kur attiecināms.

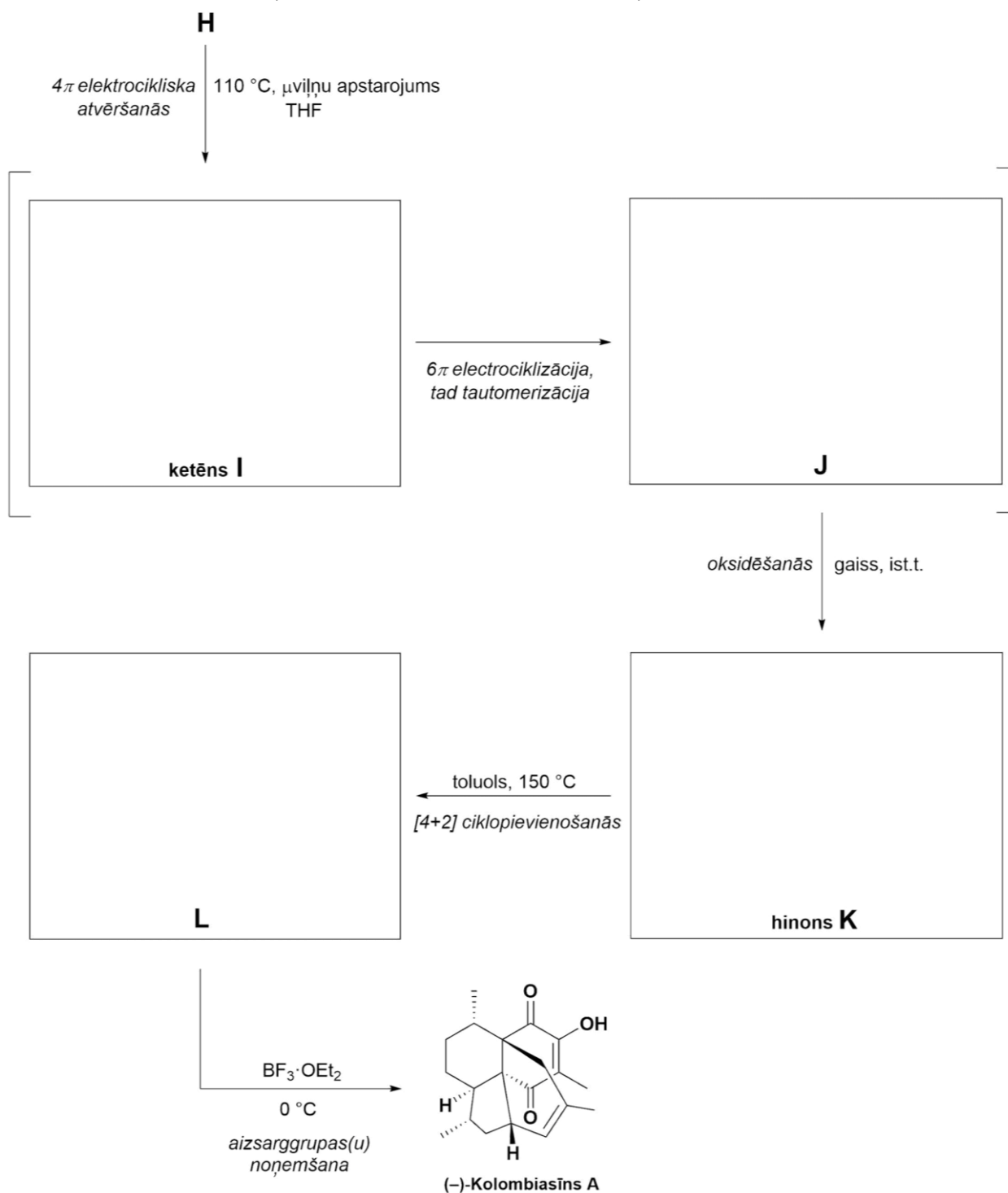
F	G
X	H

Turpinājums nākamajā lapaspusē...

Kods

--	--	--

(-)-Kolombiasīna **A** totālā sintēze no dihidrokarvona kulminējas iespaidīgā kaskādē, kura norit no **H** uz **K** caur starpproduktiem **I** un **J**. Pašos pēdējos soļos, [4+2] ciklopievienošanās izveido (-)-Kolombiasīna **A** skeletu un aizsarggrupu noņemšana ar BF_3 ēterātu sniedz mērķa molekulu.



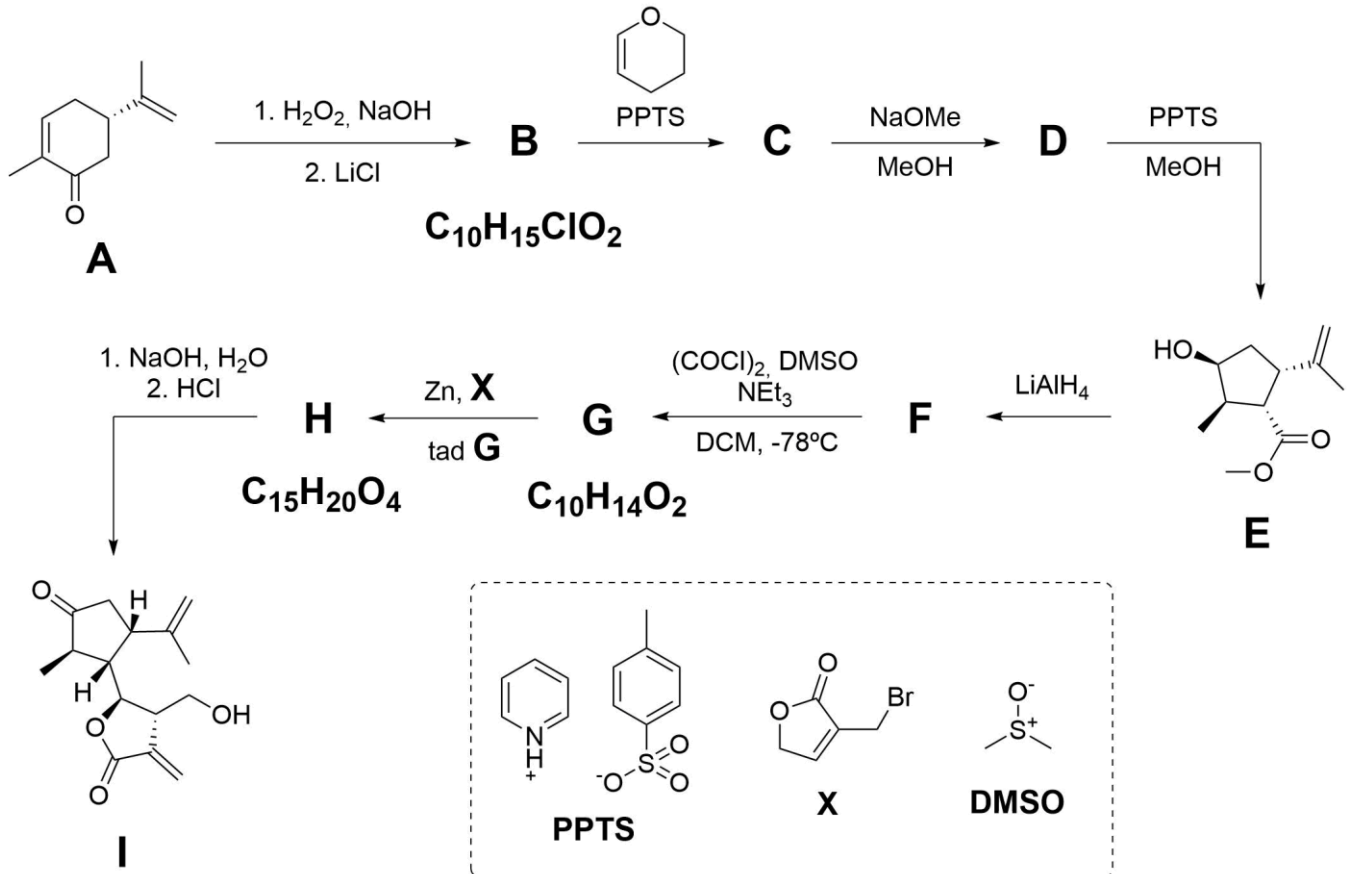
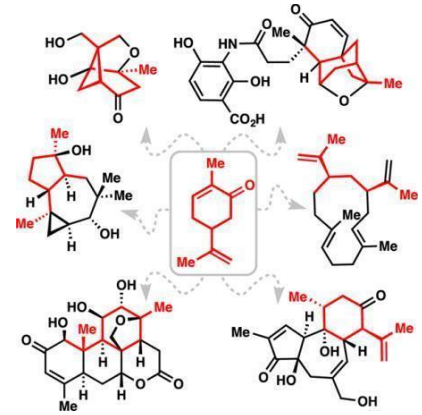
7) Attēlojiet savienojumu **I-L** struktūras augstāk dotajās kastītēs, ņemot vērā stereoķīmiju.



6. uzdevums - Hirālais baseins

10 punkti

Hirālais baseins ir enantiotīru (tātad hirālu) lētu savienojumu kopa, ko var izmantot kā izejmateriālus sintēzē, veidojot hirālos ligandus, reaģentus utt. Viens no populārākajiem hirālā baseina pārstāvjiem ir terpēns karvons. Šajā uzdevumā mēs apskatīsim seskviterpēna laktona 8-epigošeimīna sintēzi, kas izmanto (*S*)-karvonu (**A**) kā hiralitātes avotu.



Ievēro, ka:

- **PPTS** ir vāji skābs katalizators
- Reakcijā **G**→**H**, cinks ir nepieciešams, lai veidotu organometālisku reaģentu

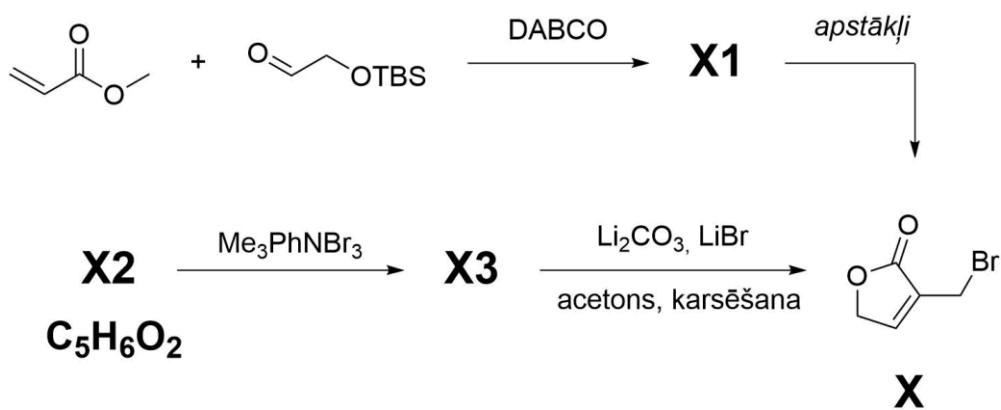
Kods

--	--	--

1. Attēlojiet savienojumu **B – D**, **F – H** struktūras.

B	F
C	G
D	H

Reāģentu **X** var iegūt dažādos veidos. Shēmā zemāk ir parādīti divi vispopulārākie veidi.



Kods

--	--	--

Savienojuma **X2** ^1H KMR spektrs: 6.08 (t, $J = 3$ Hz, 1H), 5.63 (t, $J = 3$ Hz, 1H), 4.30 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 2.97 (m, 2H).

2. Attēlojiet savienojumu **X1**, **X2** un **X3** struktūras.

X1	X2
X3	<i>Brīva vieta kaut kam skaistam</i>

3. Piedāvājiēt savienojuma **X1** veidošanās mehānismu.

--

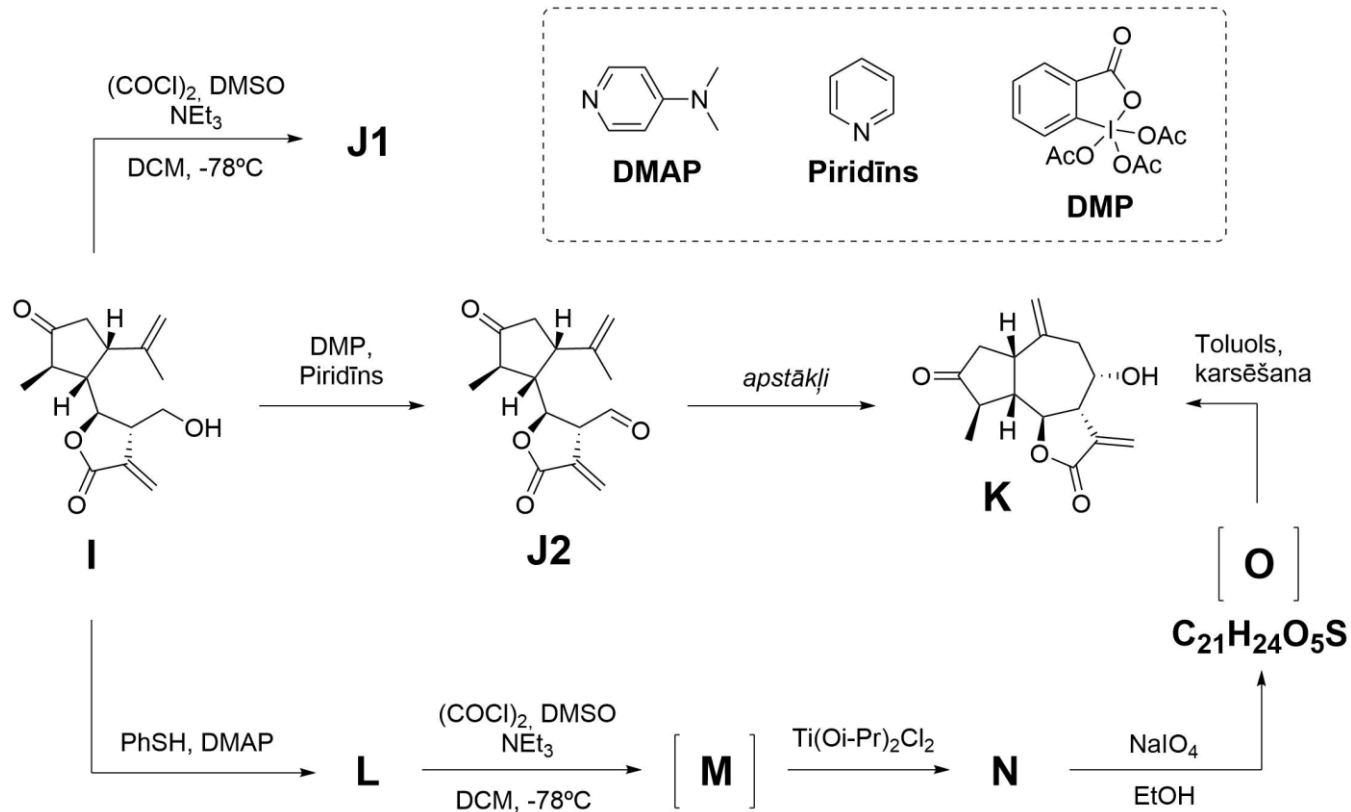
4. Piedāvājiēt reaģentu/-s, lai iegūtu **X** no **X1** vienā solī.

--

Sintēzes fināls tika plānots ar Sverna (*Swern*) oksidēšanu, kam sekotu ciklizācija, lai iegūtu 8-epigošeimīnu (**K**). Oksidēšanās laikā nepieciešamā **J2** vietā izveidojās izomērs **J1**. Lai gan noslēgums bija diezgan īss, lai pierādītu absolūto konfigurāciju, tika izvēlēts cits maršruts (caur **L**).

Kods

--	--	--



Ievērojiet, ka Ti(IV) sāļi ir spēcīgas, oksofīlas Lūisa skābes.

5. Attēlojiet savienojumu **J1**, **L** – **O** struktūras.

J1	N
L	[O]
[M]	<i>Vieta labojumiem</i>

Kods

--	--	--

6. Izvēlieties (no zemāk dotajiem) piemērotus apstākļus pārvērtībai no **J2** uz **K**.

- nBuLi, dietilamīns
- MgSO₄, toluols, karsēšana ar atteci
- BF₃·Et₂O
- NaOH, H₂O₂
- NaClO₂, NaH₂PO₄, tBuOH/H₂O