

Theory



G0-1

Latvian (Latvia)

Starptautiskā ķīmijas olimpiāde 2022 Tiaņdzjiņa, Ķīna

54th IChO 2022 Tianjin, China

10. Jūlijs –18. Jūlijs, 2022

<https://icho2022.cn/>

CHANGE CREATION FUSION



54th IChO 2022

International Chemistry Olympiad



TIANJIN, CHINA



Vispārīgie norādījumi

- Komplekts satur **9 uzdevumus**.
- Izmantojiet tikai pildspalvu un ne-programmējamu kalkulatoru.
- Jums dotas **5 stundas** eksāmena izpildei.
- **Sāciet** tikai, kad dota **START** komanda.
- Visām atbildēm jābūt ierakstītām attiecīgajos laukumos ar pildspalvu **atbilžu lapās**. Izmantojiet lapu otras puses melnrakstam. Atcerieties, ka labots tiks atbilžu laukumu saturs.
- Rakstiet atbilstošos aprēķinus dotajos laukumos, kad nepieciešams. Maksimālie punkti par pareizām atbildēm tiks doti tikai, ja pamatoti ar aprēķiniem.
- Novērotājs paziņos par **30 minūšu** brīdinājumu pirms **STOP** komandas.
- Jums **nekavējoties jābeidz** darbs, kad dota **STOP** komanda. Ja turpināsiet rakstīt, jūsu darbs tiks anulēts.
- Eksāmena oficiālā angļu versija ir pieejama pēc pieprasījuma tikai neskaidrību mazināšanai.
- Jūs nedrīkstat bez atļaujas pamest savu darba vietu. Ja nepieciešama palīdzība (salūzis kalkulators, nepieciešams uz tualeti utt.), paceliet roku un sagaidiet, līdz novērotājs pienāk pie jums.
- Jautājumos, kuros nepieciešams izvēlēties no atbilžu variantiem, norādiet savu atbildi, iekļeksējot iekš pirms atbildes. Zemāk dots piemērs:

(Piemēram, jūs izvēlaties (A) no (A), (B), (C) un (D).)

(A) (B) (C) (D)

VĒLAM VEIKSMI!

Uzdevumi un punktu sadalījums

| Nr | Nosaukums | Punkti kopā | % no kopējā |
|----|--|-------------|-------------|
| 1 | Ātrā un vizuālā nukleīnskābju COVID-19 testēšana | 14 | 9 |
| 2 | Hroms antīkajos laikos un mūsdienās | 21 | 11 |
| 3 | Oglekļa dioksīda uztveršana un pārveidošana | 42 | 14 |
| 4 | Senā sēra jaunais ceļojums | 45 | 16 |
| 5 | Slāpekļa oksīdu savstarpējā pārvēršanās | 45 | 15 |
| 6 | Veicinošie fosfīni | 36 | 7 |
| 7 | Organiskās molekulas dzīvībā | 32 | 9 |
| 8 | Apbrīnojamais hirālais spiro katalizators | 36 | 10 |
| 9 | Kapitulaktona totālā sintēze | 44 | 9 |
| | Kopā | | 100 |



Fizikālās konstantes un vienādojumi

| | |
|---|---|
| Avogadro konstante: | $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| Ideālas gāzes konstante: | $R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| Standartspiediens: | $p^\ominus = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ |
| Standarta atmosfēras spiediens: | $p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ |
| Nulle Celsija skalā: | 273.15 K |
| Faradeja konstante: | $F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ |
| Planka konstante: | $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ |
| Elektrona masa: | $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ |
| Gaismas ātrums: | $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ |
| pi: | $\pi = 3.141592653589793$ |
| Fotona enerģija: | $E = hc/\lambda$ |
| Ideālas gāzes vienādojums: | $pV = nRT$ |
| Pirmais termodinamikas likums: | $\Delta U = Q + W$ |
| Entalpija H: | $H = U + pV$ |
| Entropijas izmaiņa: | $\Delta S = Q_{\text{rev}}/T$ |
| Gibsa brīvā enerģija: | $G = H - TS$ |
| | $\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ |
| | $\Delta G^\ominus = -nFE_{\text{cell}}^\ominus$ |
| | $\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q$ |
| Reakcijas kvocients: | $Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$ |
| <i>Reakcijai</i> $a[\text{A}] + b[\text{B}] \rightleftharpoons c[\text{C}] + d[\text{D}]$ | |
| Nernsta vienādojums: | $E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{ox}}}$ |
| Lengmīra izoterma vienādojums: | $\theta = aP/(1 + aP)$ |
| Arrēniusa vienādojums: | $k = Ae^{-E_a/RT}$ |
| Integrētie ātruma vienādojumi: | |
| Nulltās kārtas: | $[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$ |
| Pirmās kārtas: | $\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$ |
| Otrās kārtas: | $\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt$ |



Pirmās kārtas procesa pusperiods:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

Otrās kārtas procesa pusperiods ($A + A \rightarrow B$):

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Lamberta-Bēra vienādojums:

$$A = \varepsilon l C$$

Elektriskais darbs:

$$W = UIt = UQ$$

Elektriskā lādiņa daudzums:

$$Q = It$$

Lodes tilpums:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

Lodes virsmas laukums:

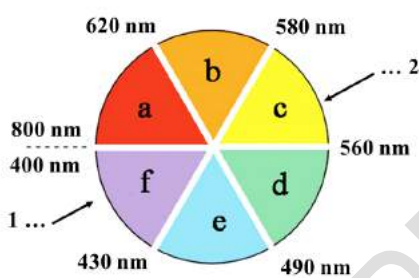
$$S = 4\pi r^2$$

DELEGATION PRINT

Periodiskā tabula

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 18 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 4.003 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 10 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ne |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 20.18 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 17 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 9 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | F |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 19.00 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 16.00 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 16 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | O |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 16.00 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 17 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 18 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ar |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 39.95 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 17 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Cl |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 35.45 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 16 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | S |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 32.06 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 15 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | P |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 30.97 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 14 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Si |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 28.09 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 14 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | C |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 12.01 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 15 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | N |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 14.01 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 14 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ge |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 72.63 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 15 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | As |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 74.92 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 14 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Se |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 78.97 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 17 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Br |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 79.90 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 16 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | I |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 126.9 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 15 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Sb |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 121.8 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 14 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Sn |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118.7 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 13 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | In |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 114.8 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 12 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Cd |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 112.4 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 11 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ag |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 107.9 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 10 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Pd |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 106.4 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 9 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Rh |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 102.9 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 8 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ru |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 101.1 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 7 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Tc |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 6 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Mo |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 95.95 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 5 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Nb |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 92.91 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 4 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Zr |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 91.22 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 3 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Y |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 88.91 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ca |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 40.08 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | K |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 39.10 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Be |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 9.012 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | H |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1.008 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 3 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Li |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 6.941 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 4 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Be |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 9.012 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 11 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Na |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 22.99 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 12 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Mg |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 24.31 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 19 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ca |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 40.08 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 20 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Sc |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 44.96 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 21 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ti |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 47.87 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 22 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | V |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 50.94 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 23 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Cr |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 52.00 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 24 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Mn |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 54.94 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 25 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Fe |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 55.85 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 26 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Co |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 58.93 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 27 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ni |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 58.69 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 28 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Cu |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 63.55 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 29 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Zn |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 65.38 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 30 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ga |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 69.72 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 31 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ge |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 72.63 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 32 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | As |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 74.92 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 33 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Se |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 78.97 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 34 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Br |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 79.90 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 35 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Kr |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 83.80 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 36 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Xe |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 131.3 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 54 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Te |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 127.6 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 52 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Sb |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 121.8 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 51 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Sn |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118.7 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 50 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | In |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 114.8 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 49 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Cd |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 112.4 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 48 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ag |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 107.9 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 47 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Pd |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 106.4 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 46 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Rh |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 102.9 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 45 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ru |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 101.1 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 44 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Tc |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 43 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Zr |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 91.22 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 42 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Nb |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 92.91 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 41 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Mo |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 95.95 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 40 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Y |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 88.91 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 38 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Sr |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 87.62 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 37 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Rb |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 85.47 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 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 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 116 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lv |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 117 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ts |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 118 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Og |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | - |
| </ | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Krāsu aplis



a: sarkans b: oranžs c: dzeltens d: zaļš e: zils f: violets
1: Ja viela absorbē šeit 2: tas parādās kā šī krāsa

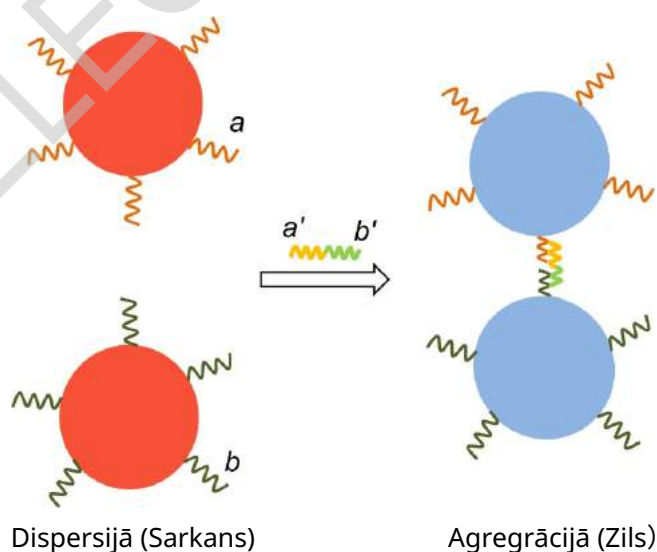
Attēls 0.1

Ātrā un vizuālā nukleīnskābju COVID-19 testēšana

| 9% no kopējā | | | | | | |
|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Jautājums | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 | Kopā |
| Punkti | 1 | 1 | 4 | 4 | 4 | 14 |
| Rezultāts | | | | | | |

Ir steidzami nepieciešamas ātras un vienkāršas metodes agrīnai COVID-19 noteikšanai. Kā viena no daudzsoļām metodēm ir noteikšana ar zelta nanodaļiņu palīdzību. Zelta nanodaļiņas tiek plaši izmantotas kā vizuālais rādītājs testa strēmelītēs to lielā molārā ekstinkcijas koeficienta (molārās absorbcijas spējas) dēļ. Krāsa, kādā novērojamas zelta nanodaļiņas, cieši saistīta ar to izmēru un dispersijas pakāpi. Vispārīgā gadījumā, jo lielākas zelta nanodaļiņas, jo sarkanāka ir to krāsa. Nanodaļiņu agregācijas rezultātā krāsa mainās no sarkanas uz zilu.

Kad zelta nanodaļiņu virsma tiek modificēta ar divu dažādu tipu vienpavediena nukleīnskābes fragmentiem a un b , mērķnukleīnskābes (a' b') klātbūtnē notiek zelta nanodaļiņu agregācija, tādējādi dažu minūšu laikā novērojama šķīduma krāsas maiņa no sarkana uz zilu (kā parādīts zemāk). Izmantojot šo principu, ir iespējams paraugā noteikt mērķnukleīnskābes, kas iegūtas no koronavīrusa.



1.1 Norādiet absorbcijas joslas reģionu dispersētām zelta nanodaļiņām, izmantojot atbilstošo burtu (a-f no krāsu apla, kas redzams **0.1**. **Attēlā** no Vispārīgajiem norādījumiem) 1.0 pt

1.2 Norādiet izmaiņu absorbcijas spektram zelta nanodaļiņām, pēc to agregācijas. Salīdzinot ar zelta nanodaļiņu absorbcijas viļņa garumu, viļņa garums pēc agregācijas nanodaļiņām 1.0 pt
 (a) kļūst garāks
 (b) kļūst īsāks
 (c) nemainās

Zelta nanodaļiņas sastāv no zelta atomiem, kas ir cieši sakārtotas kā ciets zelts (blīvums $\rho = 19.3 \text{ g cm}^{-3}$).

1.3 Aprēķiniet cik daudz zelta atomu (N) ir sfēriskā zelta nanodaļiņā, kuras **diametrs** ir 30.0 nm. 4.0 pt

Zelta nanodaļiņu sintēzei izmanto redoks reakciju starp ūdeņraža tetrahloroaurātu(III) ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M_W = 394$) un reducējošu vielu (piemēram, nātrija citrātu). 5.2 mg $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tika pilnībā pārveidoti par nanodaļiņām ar vienmērīgu diametru (30.0 nm) šķīdumā, kura tilpums ir 100.0 mL. Iegūtā sarkanā šķīduma absorbcija bija 0.800 mērot pie 530 nm ar UV-redzamās gaismas spektrometru.

1.4 Aprēķiniet molāro ekstinkcijas koeficientu (molārās absorbcijas spēju) šķīdumā iegūtajām zelta nanodaļiņām pie 530 nm attiecībā pret molu zelta nanodaļiņu. Kivetes optiskā ceļa garums ir 1 cm. Ja **1.3** daļā nevarējāt noteikt zelta atomu skaitu (N), izmantojiet vērtību $N = 1.00 \times 10^5$. 4.0 pt

Kolorimetriskai mērķnukleīnskābes noteikšanai tika izmantota standartpiedevu metode. Tika iegūta kakla uztriepe un sadalīta divās daļās. Pēc paraugšķīduma un ūdens pievienošanas (kā parādīts zemāk), tika nomērīta abu iegūto šķīdumu absorbcija pie 600 nm.

| No. | Tilpums kakla notriepes paraugam (mL) | Tilpums šķīdumam ar modificētajiem zelta nanodaļiņu fragmentiem (mL) | Tilpums standartšķīdumam ar $2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ mērķnukleīnskābi (mL) | Ūdens tilpums (mL) | Absorbcija |
|-----|---------------------------------------|--|---|--------------------|------------|
| 1 | 0.10 | 0.80 | 0.00 | 0.10 | 0.400 |
| 2 | 0.10 | 0.80 | 0.10 | 0.00 | 0.900 |

1.5 Aprēķiniet vīrusa nukleīnskābju koncentrāciju sākotnējā kakla uztriepes paraugā. 4.0 pt

Hroms antīkajos laikos un mūsdienās

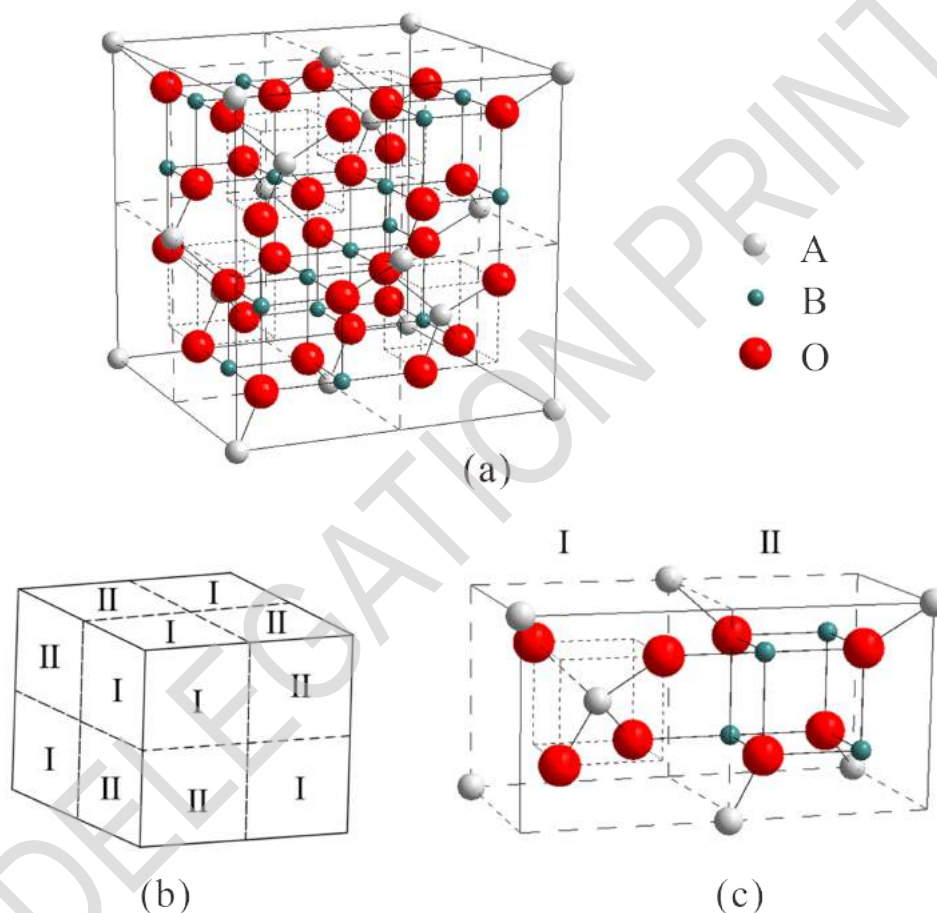
| 11% no kopējā | | | | | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Jautājums | 2.1 | 2.2 | 2.3 | 2.4 | 2.5 | 2.6 | 2.7 | 2.8 | 2.9 | Kopā |
| Punkti | 2 | 1 | 6 | 1 | 2 | 1 | 1 | 5 | 2 | 21 |
| Rezultāts | | | | | | | | | | |



(bilde ņemta no Pils muzeja mājaslapas)

Melnais glazētais porcelāns ir īpašs Ķīnas porcelāns, kas bija populārs Tanu and Sunu dinastijās (pirms aptuveni 1000 gadiem). Šie keramiskie trauki saturēja dzelzs oksīdus, kas tika samaisīti ar citu pārejas metālu oksīdiem, lai iegūtu dažādas krāsas, piemēram, kastaņbrūnu, tumši brūnu vai melnu krāsu. Arī pašlaik melnais glazētais porcelāns ir populārs Ķīnā.

Tipisks melnais glazējums sastāv no Fe-saturošiem oksīdiem ar špineļa struktūru. Špineļa oksīdu vispārīgā formula ir AB_2O_4 un struktūrai ir kārtā ar O^{2-} joniem kubiskajā blīvajā sakārtojumā, kur **A** katjoni aizņem vienu astotdaļu no tetraedriskajiem tukšumiem un **B** katjoni aizņem pusi no oktaedriskajiem tukšumiem, kā parādīts elementāršūnā **2.1(a) attēlā**.



2.1. Attēls Špineļa struktūras ilustrācija

Špineļa struktūras kubiskā elementāršūna var tikt sadalīta 8 kubiskās daļās, raustītās līnijas norāda iekšējās šķautnes šīm daļām. 4 no šīm daļām ir I veida, kamēr otras 4 vienības ir II veida. (**2.1(b) Attēls**). Blakusesošās daļas ar I un II veidiem sīkāk ir parādītas **2.1(c) Attēlā**.

2.1 Cik daudz A un B veida katjonu ir elementāršūnā?

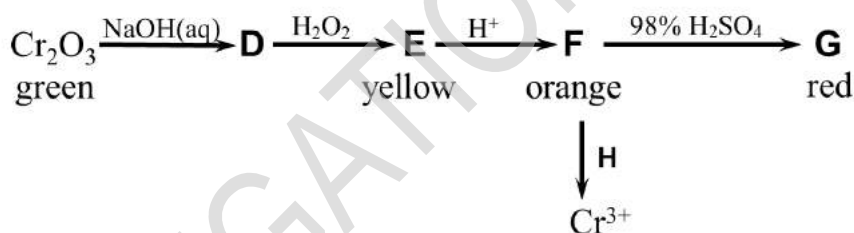
2.0 pt

Melno keramisko glazējumu var iegūt, karsējot Fe_2O_3 un Cr_2O_3 atbilstošās proporcijās reducējošā atmosfērā (**reakcija (I)**). Kad Fe_2O_3 un Cr_2O_3 reaģēja ar masas attiecību 63.6 : 36.4, tie pārveidojās savienojumā ar precīzu stehiometriju. Produktam ir špineļa struktūra, kurā tetraedrālās **A** vietas ir aizpildītas tikai ar dzelzs katjoniem.

2.2 Reakcijā (I), kurš elements tika reducēts? 1.0 pt

2.3 Aprēķiniet Fe^{3+} un Cr^{3+} skaitu **B** vietās vienā elementāršūnā. 6.0 pt

Papildus dopēšanai melnajā glazētajā keramikā, hromu saturoši pigmenti var tikt arī lietoti glezniecībā un printēšanā, hroma dažādo oksidācijas pakāpju (piemēram, +2, +3 and +6) krāsu dēļ. Pigments, hroma zaļais (Cr_2O_3), var tikt pārveidots dažādos citos savienojumos (**D-G**) dotajos procesos, kur **E**, **F**, **G** attiecīgi ir dzeltenā, oranžā un sarkanā krāsā.



2.4 Uzrakstiet E ķīmisko formulu. 1.0 pt

2.5 Uzrakstiet vienādojumu reakcijai $\text{F} \rightarrow \text{G}$. 2.0 pt

2.6 Izvēlieties aktīvo vielu, kas varētu būt **H**. 1.0 pt

- (A) FeSO_4
- (B) FeCl_3
- (C) ZnSO_4
- (D) CuSO_4

Hroma mainīgā valence ir ne tikai svarīga pigmentu ražošanā, bet arī noderīga katalīzei. Kā piemēram, tipisks Filipsa katalizators (*ang. Phillips catalyst*) etilēna polimerizācijai sastāv no hroma oksīda daļiņām, izvietotām uz poraina balstmateriāla, piemēram, amorfa kvarca. Tetra-koordinētā Cr(VI) daļiņa ir pamats prekatalizatorā (1), par kuru tiek piedāvāts, ka tā tiek ātri reducēta par hekso-koordinēto Cr(II) daļiņu (2) ar sākotnēji esošajām etilēna molekulām. Tiek piedāvāts, ka savienojums 2 turpina katalizēt etilēna molekulu polimerizāciju.

- 2.7 Savienojuma 1 reakcijai ar etilēnu var sekot līdzī ar UV-redzamo spektru, kur attiecīgi novērojama savienojuma 1 absorbcija pie 21500 cm^{-1} un savienojuma 2 absorbcija pie 16700 cm^{-1} redzamajā reģionā. **Izvēlieties** atbilstošo kombināciju savienojumu 1 un 2 krāsām.
- (A) attiecīgi, oranža un balta
 (B) attiecīgi, oranža un zila
 (C) attiecīgi, zila un oranža
 (D) attiecīgi, zila un balta

- 2.8 Pieņemot, ka Cr(II) jons savienojumā 2 atrodas regulārā oktaedrālā kristālu laukā ar šķelšanās enerģiju $\Delta_o = 16000\text{ cm}^{-1}$, **uzzīmējiet** d elektronu konfigurāciju Cr(II) jonam savienojumā 2, un **aprēķiniet** kristālu lauka stabilizācijas enerģiju (CFSE) Cr(II) jonam savienojumā 2. (Piezīme: Sapārošanās enerģija P Cr(II) savienojumā 2 ir 23500 cm^{-1})

- 2.9 Koordinācijas savienojumiem/joniem piemīt paramagnētisms, kad tie satur nesapārotus elektronus, un atbilstošais magnētiskais moments var tikt aprēķināts ar formulu $\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$, kur n ir nesapāroto elektronu skaits. **Aprēķiniet** magnētisko momentu, izteiktu ar μ_B , Cr(II) joniem savienojumā 2.

Oglekļa dioksīda uztveršana un pārveidošana

| 14% no kopējā | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|
| Jautājums | 3.1 | 3.2 | 3.3 | 3.4 | 3.5 | 3.6 | 3.7 | 3.8 | 3.9 | 3.10 | 3.11 | 3.12 | Kopā |
| Punkti | 2 | 5 | 2 | 3 | 2 | 8 | 2 | 2 | 5 | 7 | 2 | 2 | 42 |
| Rezultāts | | | | | | | | | | | | | |

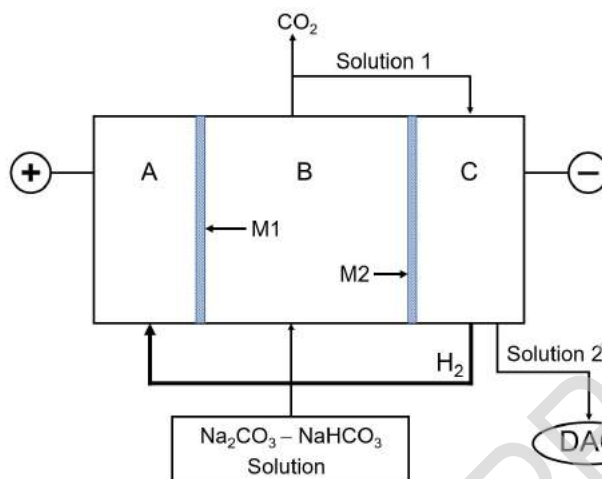
Klimata pārmaiņas ir viena no būtiskākajām globālajām problēmām mūsdienās. Ir atzīts, ka CO₂ koncentrācijas palielināšanās atmosfērā ir svarīgākais iemesls globālajai sasilšanai. CO₂ uztveršanas un pārveidošanas pētījumi ir ieguvuši zināmu uzmanību.

Tiešā gaisa uztveršanas (*ang. Direct air capture - DAC*) tehnoloģijas, kuras mērķis ir iegūt CO₂ tieši no apkārtējā gaisa ir daudzsološas. Parastākā DAC metode ir slapjā attīrīšana (*ang. wet scrubbing*) ar sārmainu hidroksīda šķīdumu (parasti NaOH), ar ko CO₂ no gaisa tiek absorbēts līdz pH ≈ 10 (**1. solis**). Patērētais sorbents tiek reģenerēts ar kalcija hidroksīda piedevu sistēmai (**2. solis**). Baltās nogulsnes **A**, kas iegūtas **2. solī**, sadalās pie 700 °C, izdalot CO₂ un kādu citu baltu savienojumu **B** (**3. solis**). Visbeidzot, hidratējot savienojumu **B**, var iegūt kalcija hidroksīdu. Šis process pieprasa lielus enerģijas apjomus. (H₂CO₃ : K_{a1} = 4.5 × 10⁻⁷, K_{a2} = 4.7 × 10⁻¹¹)

3.1 **Uzrakstiet** attiecīgi savienojumu **A** un **B** formulas. 2.0 pt

3.2 **Uzrakstiet** novienādotas visas iespējamās reakcijas **soļos 1-3**. Kā sorbents tiek izmantots NaOH šķīdums. 5.0 pt

Nesen tika attīstīts elektroķīmiskais process sārmainā šķīduma, kas iegūts no DAC slapjās attīrīšanas, reģenerācijai, tādā veidā iegūstot tīru CO₂ gāzi, kas ir uzglabājama un izmantojama turpmākai lietošanai. Šis process izmanto H₂-pārstrādes elektroķīmisko sistēmu (*ang. H₂-recycling electrochemical system - HRES*), kā parādīts **3.1 Attēlā**.



3.1 Attēls Eksperimentālās iekārtas shematiskais zīmējums

Elektroķīmiskā šūna sastāv no trīs nodalījumiem: anoda reģions (A), skābināšanas reģions (B), un katoda reģions (C). Nodalījumi ir atdalīti ar jonu-selektīvām membrānām M1 un M2. Darbības laikā protoni, kas iegūti no H₂ oksidēšanas anodā, pārvietojas uz skābināšanas reģionu, kuram tiek pievadīts patērētais šķīdums (Na₂CO₃-NaHCO₃), kas nāk no gaisa saskares iekārtas. Tādējādi pH samazināšanās ietekmē notiek karbonāta pārveidošanās uz hidrogēnkarbonātu (**1. reakcija**) un no hidrogēnkarbonāta uz ogļskābi (**2. reakcija**). Kad šķīdums ir piesātināts ar izšķīdušo CO₂ (šķīdība: 0.033 mol L⁻¹), turpmāka pH samazināšanās noved līdz CO₂ gāzes izdalīšanai (**3. reakcija**). H₂, kas rodas pie katoda, tiek novadīts līdz anodam, un šķīdums no katoda var tikt atkal izmantots kā DAC absorbents.

3.3 Uzrakstiet elektroda reakcijas attiecīgi anodam (A) un katodam (C). 2.0 pt

3.4 Uzrakstiet novienādotus ķīmiskās reakcijas vienādojumus reakcijām 1-3 skābināšanas reģionā (B). 3.0 pt

3.5 Atzīmējiet visu, kas pareizi raksturo katjonu kustību sistēmas darbības laikā. 2.0 pt

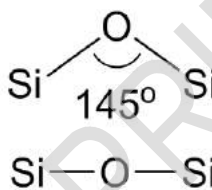
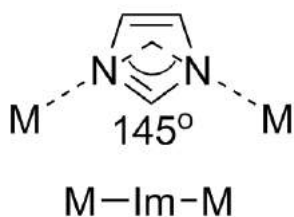
(a) H⁺ joni tiek cauri M1 no A uz B.
 (b) H⁺ joni tiek cauri M2 no B uz C.
 (c) Na⁺ joni tiek cauri M1 no B uz A.
 (d) Na⁺ joni tiek cauri M2 no B uz C.
 (e) Gan H⁺ gan Na⁺ joni tiek cauri M1 un M2.

Elektroķīmiskā šūna strādā stacionārā stāvoklī pie strāvas 2.00 A un plūsmas ātrums šķīdumam (0.050 mol L⁻¹ Na₂CO₃ - 0.10 mol L⁻¹ NaHCO₃) uz reģionu B ir 10.0 mL min⁻¹. Anoda nodalījuma pH stacionārajā stāvoklī tiek uzturēts nemainīgs un ir 1.

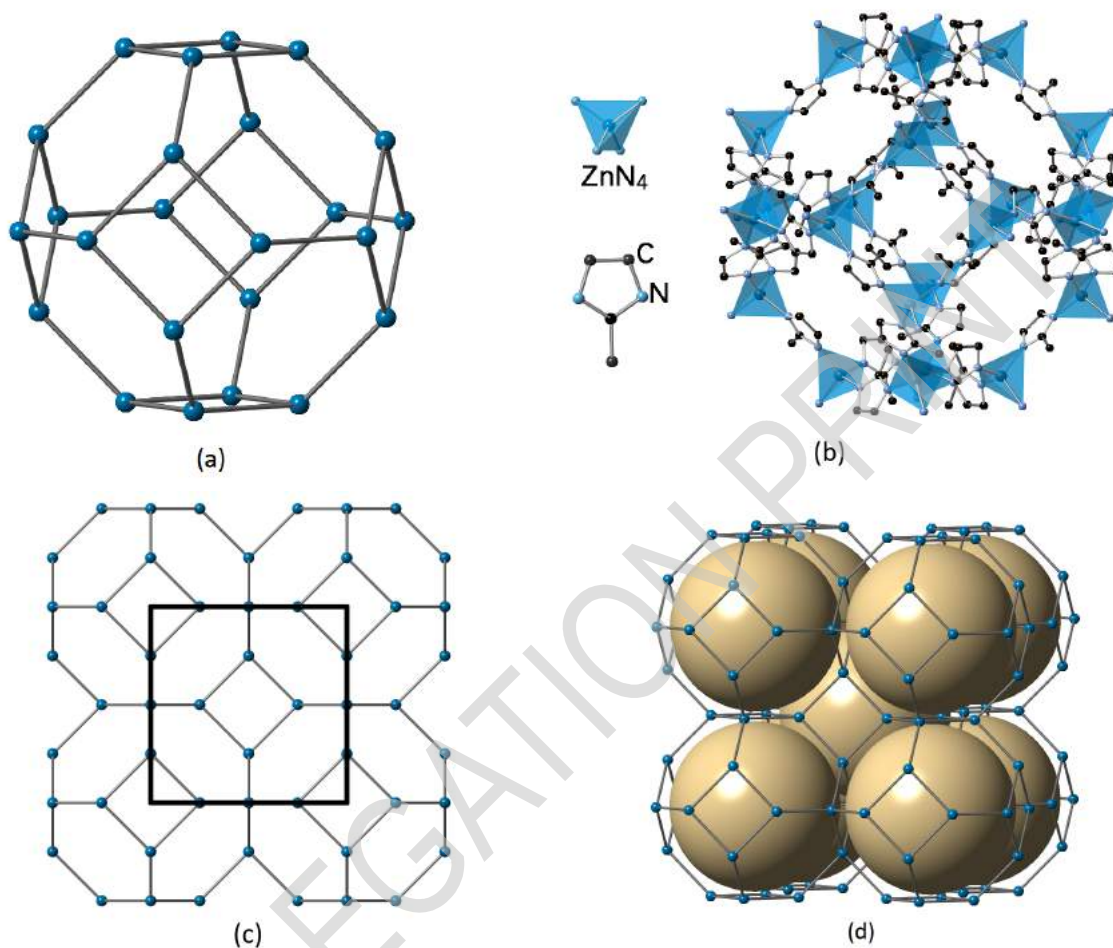
3.6 Aprēķiniet CO₂ gāzes izdalīšanās ātrumu (izteiktu mmol min⁻¹). 8.0 pt

Zeolītiskie imidazolātu ietvari (*ang. zeolitic imidazolate frameworks - ZIFs*), metālorganisko ietvaru (*ang.*

metal-organic frameworks - MOFs) apakšklase, ir daudzsoļi materiāli CO₂ uztverei un turpmākai pielietošanai. ZIFu struktūras atgādina zeolītu struktūru. Tie veido 3D ietvarus ar tetraedriski koordinētiem metālu joniem (t.i. Zn²⁺, Co²⁺), kurus saista imidazolāts (Im⁻) vai tā atvasinājumi. Kā imidazola (HIm) konjugētā bāze, imidazolāta anjoni saista metāla katjonus (M) ar tā diviem N atomiem. Ņemot vērā, ka leņķis M-Im-M ir tuvs leņķim Si-O-Si (145°), kas sastopams zeolītos (parādīts zemāk), ir sintezēti daudzi ZIFi ar zeolītu veida tetraedriskajām topoloģijām.



ZIF-8 ir viens no ZIFiem, kuru veido sodalīta ievars (SOD), kā parādīts **3.2 Attēlā**. ZIF-8 pirmo reizi sintezēja ķīniešu zinātnieks Xiao-Ming Chen un kolēģi (viņi savienojumu nosauca MAF-4) reakcijā starp Zn²⁺ ar 2-metilimidazolu (CH₃(C₃N₂H₃), HmIm). Tas kristalizējas kubiskā sistēmā ar kristālrežģa parametru $a = 1.632$ nm bez šķīdinātāja ar faktisko poras diametru 1.16 nm (parādīts ar lodītēm struktūrā **3.2d Attēlā**).



3.2 Attēls SOD topoloģija un ZIF-8 struktūra

- SOD būra topoloģija;
- SOD būris ZIF-8 strukturā ko veido Zn²⁺ (tetraedru centros) un imidazolāts (H atomi nav parādīti);
- SOD ietvars ar elementāršūnu parādītu kā kvadrātisku kasti;
- Dažas no porām ir izceltas ar lodītēm ZIF-8 strukturā.

Piezīme: Ja vēlaties, jūs varat izmantot apzīmējumus "HmIm" un "mIm" atteicīgi apzīmējot 2-metilimidazolu un 2-metilimidazolātu risinot sekojošos jautājumus.

3.7 Uzrakstiet formulu vienam sodalīta būrim.

2.0 pt

3.8 **Uzrakstiet** ZIF-8 elementāršūnas sastāvu. 2.0 pt

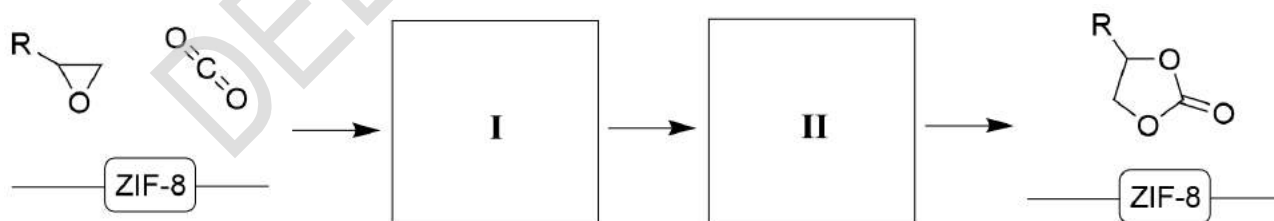
3.9 **Aprēķiniet** iekšējo virsmas laukumu (attēlotu ar lodītēm) 1 g ZIF-8 (izteiktu m²). 5.0 pt
Ja nevarējāt noteikt elementāršūnas sastāvu, izmantojiet, ka elementāršūnas molmasa ir 3500.

3.10 **Aprēķiniet** porozitāti R ZIF-8 (R ir attiecība starp poras tilpumu pret kopējo materiāla tilpumu) un poras tilpumu 1 g ZIF-8 (V_p , izteiktu cm³). 7.0 pt

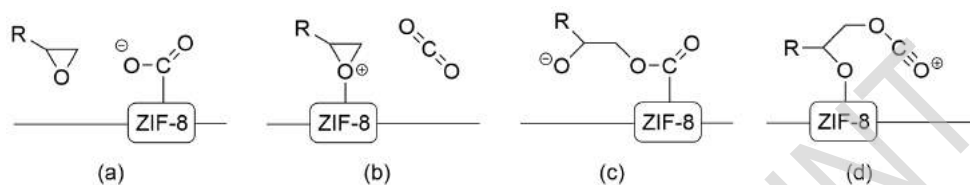
ZIF-8 var arī darboties kā katalizators, kas veicina CO₂ pārveidošanu uz augstas pievienotās vērtības vielām. Viens no daudzsološākajiem risinājumiem CO₂ piesaistei ir ciklisku karbonātu veidošana caur CO₂ ciklopievienošanu. Piemērs parādīts zemāk:



Tiek piedāvāts mehānisms CO₂ katalītiskai pārvērtībai uz ciklisku karbonātu uz ZIF-8 katalizatora:



- 3.11** Pieņemot, ka ZIF-8 nodrošina skābas vietas augstāk aprakstītajā katalītiskajā procesā, pabeidziet mehānismu, izvēloties piemērotus starpsavienojumus no dotajām daļiņām: 2.0 pt



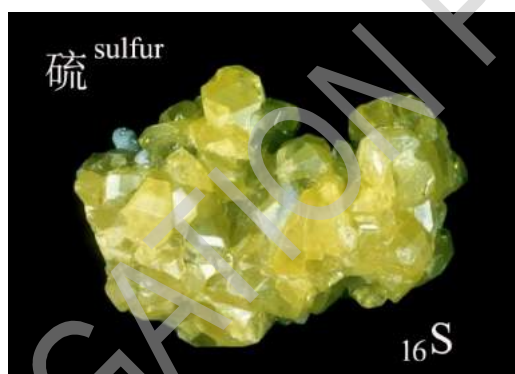
Izvēlieties starpsavienojumus, kas attiecīgi atbilst I un II.

ZIF-8 izrāda relatīvi labu termisko stabilitāti. Taču, nesens pētījums liecina, ka tā struktūra izjūk slapjā, skābā vidē. CO₂ un H₂O kopbūtne ZIF-8 struktūrā noveda pie ZnCO₃ veidošanās.

- 3.12** **Uzrakstiet** novienādotu ķīmiskās reakcijas vienādojumu ZIF-8 ar CO₂ and H₂O. 2.0 pt

Senā sēra jaunais ceļojums

| 16% no kopējā | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|
| Jautājums | 4.1 | 4.2 | 4.3 | 4.4 | 4.5 | 4.6 | 4.7 | 4.8 | 4.9 | 4.10 | 4.11 | 4.12 | Kopā |
| Punkti | 2 | 4 | 4 | 3 | 1 | 5 | 2 | 4 | 5 | 4 | 6 | 5 | 45 |
| Rezultāts | | | | | | | | | | | | | |



Jau no seniem laikiem sērs ir bijis zināms un pielietots. Mūsdienās, sērs tiek plaši izmantots ķīmisko vielu ražošanā un farmaceitiskajā industrijā kā lēta izejviela.

Pirīts (FeS_2) ir bieži lietota izejviela rūpnieciskai elementāla sēra ražošanai. Karsējot pirītu pie ierobežotas gaisa padeves, teorētiskais iznākums elementālam sēram ir 100%, kā arī kā otrs reakcijas produkts rodas melns magnētisks oksīds (Fe_3O_4).

4.1 Uzrakstiet novienādotu ķīmiskās reakcijas vienādojumu augstāk aprakstītajai 2.0 pt pārvērtībai.

Patiesībā, veicot reakciju, papildus sēram kā blakusprodukts veidojas arī neliels daudzums SO_2 . Šo reakciju var novērot, izmērot SO_2 daudzumu. Novērošanai izmantotais protokols:

Neapstrādāta rūda tiek karsēta rotācijas krāsnī pie kontrolētas temperatūras. SO_2 , kas veidojas, tiek absorbēts 2 mol L^{-1} NaOH šķīdumā. Pēc reakcijas beigām, šķīdums tiek pārnests 500 mL mērkolbā un atšķaidīts ar destilētu ūdeni līdz atzīmei. 25.00 mL no šī atšķaidītā šķīduma pēc tam pievieno kolbai, kas satur 50.00 mL $0.05122 \text{ mol L}^{-1}$ I_2 standartšķīduma un 5 mL 20% H_2SO_4 šķīduma. Pēc tam, kad kolba ir noturēta tumšā 5 min, šķīdums tiek titrēts ar $0.1012 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ standartšķīdumu. Kad šķīduma

krāsa kļuvusi gaiši brūna, tiek pievienoti 3 mL 0.5% cietes indikatora. Titrēšana tiek turpināta līdz pazūd zila krāsa.

4.2 **Uzrakstiet** novienādotu ķīmiskās reakcijas vienādojumu, reakcijai, kurā iesaistīts I_2 , augstāk dotajā mērījumā. 4.0 pt

4.3 Šādā izmēģinājuma eksperimentā, sākot no pirīta, tika iegūti 17.6 g elementāla sēra. Veicot analīzi pēc augstāk aprakstītā protokola, tikai patērēti 18.47 mL $Na_2S_2O_3$ standartšķīduma. Pieņemot, ka neveidojās citas sēru saturošas daļiņas, **aprēķiniet** procentuāli, cik liela daļa no pirītā esošā sēra tika pazaudēts blakusproduktā? 4.0 pt

Litija-sēra baterijas ir pievilcīga enerģijas uzglabāšanas sistēma, tādēļ, ka tās lielais teorētiskās enerģijas blīvums pārsniedz parastās Li-jonu bateriju enerģijas blīvumu. Kopējo reakcijas vienādojumu litija-sēra baterijai vienkāršoti var rakstīt kā: $16 Li + S_8 \rightarrow 8 Li_2S$. Izlādes laikā, sērs ir katods un metālisks litijs ir anoda aktīvais materiāls.

4.4 **Uzrakstiet** novienādotu ķīmiskās reakcijas vienādojumu reakcijām, kas notiek pie katoda (a) un anoda (b) izlādes laikā. 3.0 pt

4.5 **Aprēķiniet** masas attiecību katoda aktīvajam materiālam pret anoda aktīvo materiālu, pamatojoties uz kopējo baterijas reakciju. 1.0 pt

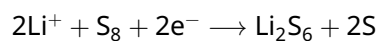
Litija-jonu baterija (LIB) ar vidējo darba spriegumu 3.8 V un ietilpību 3110 mAh pie telefona pilnas uzlādes var nodrošināt enerģiju līdz 22 stundām nepārtrauktai video atskaņošanai.

4.6 Ja LIB aizstājam ar ideālu litija-sēra bateriju ar vidējo darba spriegumu 4.2 V, un kura satur 23 g sēra kā aktīvo elektrodu, kurš var reaģēt stehiometriski izlādes laikā, **aprēķiniet**, cik stundas pie pilnas uzlādes jaunā baterija var nodrošināt enerģiju nepārtrauktai video atskaņošanai. 5.0 pt

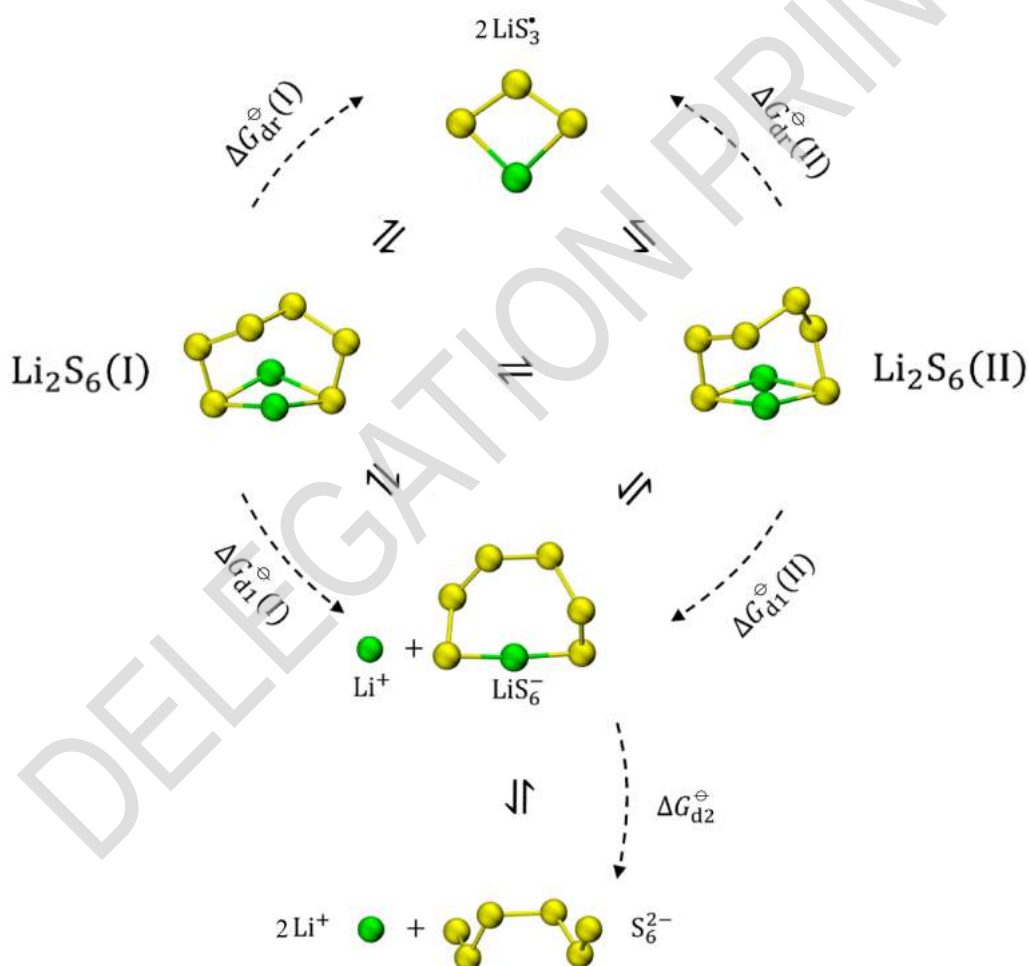
Elementāls sērs parasti eksistē kā S_8 molekulas. Īstā litija-sēra baterijā, izlādes laikā S_8 tieši nereducējas par Li_2S , bet reducēšanās notiek pakāpeniski, veidojot dažādus šķīstošus litija polisulfīdus (Li_2S_n , $n = 3 - 8$). Šie litija polisulfīdi var difundēt uz anodu un korodēt to, tādējādi pazaudējot aktīvā elektroda materiālu. Šo fenomenu sauc par "atspoles efektu".

4.7 **Uzrakstiet** novienādotu ķīmiskās reakcijas vienādojumu anoda korozijai ar šķīstošajiem litija polisulfīdiem (Li_2S_n), kuri veido Li_2S . 2.0 pt

Lai samazinātu "atspoles efektu", ir plaši izpētītas polisulfīdu formas elektrolītā. Li_2S_6 ir viens no svarīgākajiem starsavienojumiem:



Teorētiskais pētījums parāda, ka 1,2-dimetoksietānā (DME, bieži lietots elektrolīta šķīdinātājs litija-sēra baterijās), vienlaicīgi eksistē divi konformēri ar līdzīgām enerģijām, Li_2S_6 (I) un Li_2S_6 (II). Li_2S_6 disociācija DME parādīta zemāk:



Li_2S_6 , LiS_6^- , S_6^{2-} un LiS_3 ķīmiskais līdzsvars DME

4.1 Tabula Disociācijas Gibbsa enerģijas (kJ mol^{-1}) dažādām reakcijām DME (298.15 K, 1 bar)

| $\Delta G_{\text{d1}}^\ominus$ (I) | $\Delta G_{\text{d1}}^\ominus$ (II) | $\Delta G_{\text{d2}}^\ominus$ | $\Delta G_{\text{dr}}^\ominus$ (I) | $\Delta G_{\text{dr}}^\ominus$ (II) |
|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| 20.68 | 18.92 | 100.55 | 45.13 | 43.37 |

4.8 Izmantojot datus no **4.1 tabulas**, aprēķiniet līdzsvara koncentrāciju attiecību abiem konformēriem DME (298.15 K, 1 bar), $\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(\text{II})]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(\text{I})]}$. 4.0 pt

4.9 Izmantojot datus no **4.1 tabulas**, aprēķiniet novēroto disociācijas konstanti $\text{Li}_2\text{S}_6 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$ DME (298.15 K, 1 bar). 5.0 pt

4.10 Sarindojiet dotās līdzsvara koncentrācijas DME dilstošā secībā: $[\text{Li}_2\text{S}_6]$, $[\text{LiS}_6^-]$, $[\text{S}_6^{2-}]$, $[\text{LiS}_3^+]$. 4.0 pt

4.11 Reducēšanās standartpotenciāls metāliskam litijam ūdenī pie 298.15 K un 1 bar ir: 6.0 pt

$$E^\ominus (\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.040 \text{ V}$$

Solvācijas standarta Gibbsa enerģijas
gāzveida $\text{Li}^+(\text{g})$ uz $\text{Li}^+(\text{sol})$ dažādos šķīdinātājos.

| | $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$ | $\text{Li}^+(\text{DME})$ |
|---|-----------------------------------|---------------------------|
| $\Delta G^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$ | -116.9 | -114.6 |

Aprēķiniet metāliska litija elektroda reducēšanās standartpotenciālu DME.

Pētījumi parāda, ka elektriskais dzinējspēks litija-sēra baterijai palielinātos, ja DME tiktu aizstāts ar dimeilsulfoksīdu (DMSO). Tādējādi, polisulfīdu formas DMSO arī ir pievērsušas zinātnieku uzmanību.

Kādā eksperimentā, noteikts daudzums Li_2S un 4.81 mg sēra pulvera tika pievienoti 10.00 mL DMSO, tad karsēts un maisīts līdz pilnīgai izšķīšanai (neievērojama tilpuma izmaiņu). Pieņemiet, ka DMSO atrodas tikai dotie polisulfīdi: $\text{S}_3^{\bullet-}$, S_4^{2-} , S_5^{2-} , S_6^{2-} , S_7^{2-} , S_8^{2-} . Līdzsvara koncentrāciju attiecības sēra saturošām daļiņām bija:

$$[\text{S}_3^{\bullet-}] : [\text{S}_4^{2-}] : [\text{S}_5^{2-}] : [\text{S}_6^{2-}] : [\text{S}_7^{2-}] : [\text{S}_8^{2-}] = 17.50 : 1.00 : 4.50 : 55.00 : 5.00 : 0.75$$

4.12 Aprēķiniet sākotnējo masu m (izteiktu mg) Li_2S , kas tika pievienots DMSO. 5.0 pt

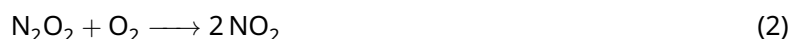
Slāpekļa oksīdu savstarpējā pārvēršanās

| 15% no kopējā | | | | | | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| Jautājums | 5.1 | 5.2 | 5.3 | 5.4 | 5.5 | 5.6 | 5.7 | 5.8 | 5.9 | 5.10 | Kopā |
| Punkti | 4 | 4 | 2 | 4 | 3 | 8 | 4 | 6 | 4 | 6 | 45 |
| Rezultāts | | | | | | | | | | | |

Slāpekļa oksīdi (piemēram N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 , ..., parasti rakstīti kā NO_x) ir vieni no galvenajiem gaisa piesārņotājiem, un rada dažādas problēmas, piemēram, ozona noārdīšanos, skābos lietus, fotoķīmisko smogu un siltumnīcas efektu. Tādējādi, lai uzlabotu gaisa kvalitāti, NO_x izdalīšana un pārveidošanās ir jākontrolē. Šeit apskatīsim NO oksidēšanu uz NO_2 reakcijā $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$.

A daļa

Ir vispārēji pieņemts, ka reakcija atmosfērā notiek pēc dotā mehānisma:



Reakcijas (1) un (2), kā arī atgriezeniskā reakcijai no reakcijas (1) ir elementārreakcijas. Reakcija (1) ir pirmslīdzsvara reakcija, un tās līdzsvara konstante, izteikta ar koncentrācijām, tiek apzīmēta kā K_{c1} . Reakcija (2) ir reakcijas ātrumu nosakošais solis kopējai reakcijai, un tās ātruma konstante ir k_2 .

5.1 Nosakiet reakcijas ātruma izteiksmi kopējai reakcijai $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ kā 4.0 pt funkciju no $[NO]$, $[O_2]$, K_{c1} un k_2 .

K_{c1} atkarība no temperatūras var aptuveni tikt aprakstīta kā $\ln K_{c1} = M - (N/T)$ (M un N ir konstantes). k_2 izmaiņa ar temperatūru atbilst Arēniusa likumam ar pirmsekspenciālo faktoru A_2 un novērojamo aktivācijas enerģiju $E_{a,2}$. Pieņemiet, ka $E_{a,2}$ un A_2 nav atkarīgi no temperatūras.

5.2 Nosakiet izteiksmes pirmsekspenciālajam faktoram (A_+) un novērojamai aktivācijas enerģijai ($E_{a,+}$) reakcijai $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ kā funkciju no M , N , A_2 un $E_{a,2}$. 4.0 pt

Novērojamā reakcijas ātruma konstante (k_+) kopējai reakcijai ir $6.63 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$ pie 600 K, un

novērotā aktivācijas enerģija ir 1.20 kJ mol^{-1} .

5.3 Aprēķiniet reakcijas ātruma konstanti (izteiktu $\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$) reakcijai pie 700 K . 2.0 pt

Veidošanās standartentalpijas ($\Delta_f H_m^\ominus$) un standartentropijas (S_m^\ominus) pie 298.15 K ir šādas:

| | NO(g) | O ₂ (g) | NO ₂ (g) |
|--|-------|--------------------|---------------------|
| $\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ mol}^{-1})$ | 91.3 | | 33.1 |
| $S_m^\ominus (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ | 210.8 | 205.2 | 240.1 |

Reakcijas standartentalpija un standartentropijas izmaiņas reakcijā $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ var tikt uztvertas kā neatkarīgas no temperatūras. Turpmākajos apakšpunktos visas gāzes apskatīt kā ideālas.

5.4 Aprēķiniet reakcijas termodinamisko līdzsvara konstanti (K_p^\ominus) reakcijai pie 600 K . 4.0 pt

5.5 Aprēķiniet standart-iekšējās enerģijas izmaiņu $\Delta_r U_m^\ominus$ (izteiktuk kJ mol^{-1}) reakcijai pie 600 K . 3.0 pt

Eksperimentālie novērojumi liecina, ka reakcijas $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ ātrums nav atkarīgs no NO un O₂ koncentrācijām.

5.6 Nosakiet izteiksmi reakcijas ātrumam (novēroto reakcijas ātruma konstanti varat tieši apzīmēt ar k_-) un aprēķiniet k_- vērtību, kāda novērojama pie 600 K . (Ja nevarējāt noteikt $K_p^\ominus (600 \text{ K})$ jautājumā **5.4**, izmantojiet $K_p^\ominus (600 \text{ K}) = 350.0$) 8.0 pt

Traukā ar noteiktu tilpumu, kurš turēts pie nemainīgas 600 K temperatūras, tika ievadīta NO₂ gāze un tika atļauts iestāties līdzsvaram. 20 procenti no izejvielas pārvērtās par NO un O₂. Visas gāzes apskatīt kā ideālas.

5.7 Aprēķiniet kopējo spiedienu reakcijas sistēmai līdzsvarā. (Ja nevarējāt noteikt $K_p^\ominus (600 \text{ K})$ jautājumā **5.4**, lietojiet $K_p^\ominus (600 \text{ K}) = 350.0$) 4.0 pt

B daļa

Industriālie izmeši ir galvenais NO_x avots. Viens no risinājumiem, lai samazinātu NO_x emisijas, ir izmantot NO oksidēšanu uz NO₂ un pēc tam radušos NO₂ absorbēt ar absorbentiem. Taču izplūdē esošā NO zemās koncentrācijas dēļ, spontāna oksidēšanās atmosfērā ir pārāk lēna, lai pielāgotos industrijas izmešu daudzumam. Parasti tiek pielietoti cietvielu katalizatori, lai šo reakciju paātrinātu. Dotais mehānisms apraksta NO oksidēšanu uz kāda noteikta katalizatora (**CatX**) virsmas (adsorbcijas vietu apzīmējam ar

Site):



$$r_{S+1} = k_{S+1} [\text{O}_2] \theta_v^2 \quad r_{S-1} = k_{S-1} \theta_{\text{O}}^2$$



$$r_{S+2} = k_{S+2} [\text{NO}] \theta_v \quad r_{S-2} = k_{S-2} \theta_{\text{NO}}$$



$$r_{S+3} = k_{S+3} [\text{NO}] \theta_{\text{O}}$$



$$r_{S+4} = k_{S+4} \theta_{\text{NO}_2} \quad r_{S-4} = k_{S-4} [\text{NO}_2] \theta_v$$

Pieņemam, ka NO, NO₂ un O (no O₂ disociācijas) adsorbcijas nevar notikt biežāk par vienu slāni, kā arī ka visas daļiņas tiek adsorbētas uz viena veida virsmas vietām. To pārklājuma daļas (θ , definētas kā attiecība starp aizpildītajām vietām un kopējo adsorbcijas vietu skaitu) attiecīgi apzīmējam ar θ_{NO} , θ_{NO_2} un θ_{O} . Tādējādi brīvo adsorbcijas vietu daļa (θ_v) ir $\theta_v = 1 - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2} - \theta_{\text{O}}$. Pieņemam, ka visi adsorbcijas un desorbcijas procesi ir daudz ātrāki par reakciju (S3).

5.8 Nosakiet izteiksmi θ_v kā funkciju no [NO], [O₂], [NO₂] un iesaistīto reakciju (S1)–(S4) reakcijas ātruma konstantēm. 6.0 pt

5.9 **Izvēlieties** pareizo izteiksmi $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ ātrumam reakcijas sākumā. Pieņemam, ka NO_2 koncentrācija un adsorbcija ir neievērojama. 4.0 pt

$$(A) r_{S+} = \frac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$$

$$(B) r_{S+} = \frac{0.5k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$$

$$(C) r_{S+} = \frac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$$

$$(D) r_{S+} = \frac{k_{S+4}k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}/k_{S-4}}{1 + k_{S+1}([\text{O}_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$$

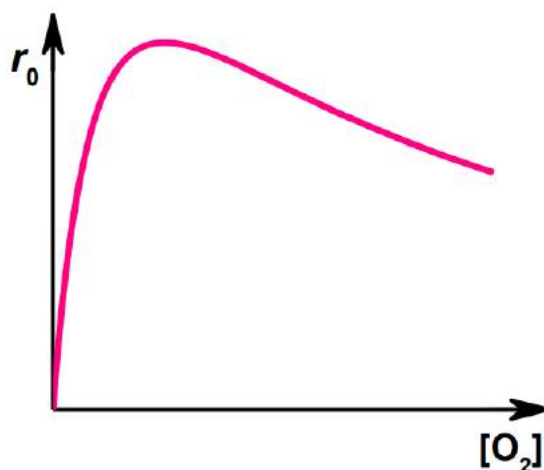
Uz dažiem katalizatoriem virsmas reakcija notiek citādi, nekā reakcijā (S3):



$$r_{S+5} = k_{S+5}\theta_{\text{NO}}\theta_{\text{O}}$$

Šis solis ir arī reakcijas ātrumu nosakošais solis kopējai reakcijai.

Katalizators (**CatY**) tiek lietots reakcijas $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ veicināšanai. Pie nemainīgas temperatūras un NO koncentrācijas sākotnējais reakcijas ātrums attiecībā pret O_2 koncentrāciju mainās kā norādīts zemāk.





5.10 Izvēlieties mehānismu, kurš atbilst dotajai līknei.

6.0 pt

(A) S3

(B) S5

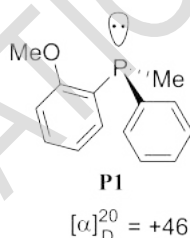
(C) nav iespējams noteikt

DELEGATION PRINT

Veicinošie fosfīni

| 7% no kopējā | | | | | | | | |
|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Jautājums | 6.1 | 6.2 | 6.3 | 6.4 | 6.5 | 6.6 | 6.7 | Kopā |
| Punkti | 3 | 6 | 8 | 5 | 6 | 3 | 5 | 36 |
| Rezultāts | | | | | | | | |

Fosfīni ir amīnu fosfora analogi. Tiem ir nedalītais elektronu pāris uz fosfora atoma, un tādējādi tiem piemīt Luisa bāziskums vai nukleofilītāte. Savukārt atšķirībā no terciārajiem amīniem hirālos fosfīnus, piemēram, **P1** ar trim dažādiem aizvietotājiem, var izdalīt kā atsevišķus enantiomērus. Hirālos fosfīnus bieži izmanto kā hirālus ligandus pārejas metālu katalīzē.

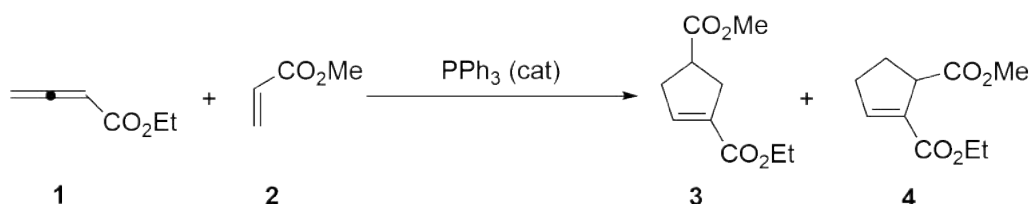


6.1 Izmantojot *R/S* simbolus, **nosakiet P1** absolūto konfigurāciju.

3.0 pt

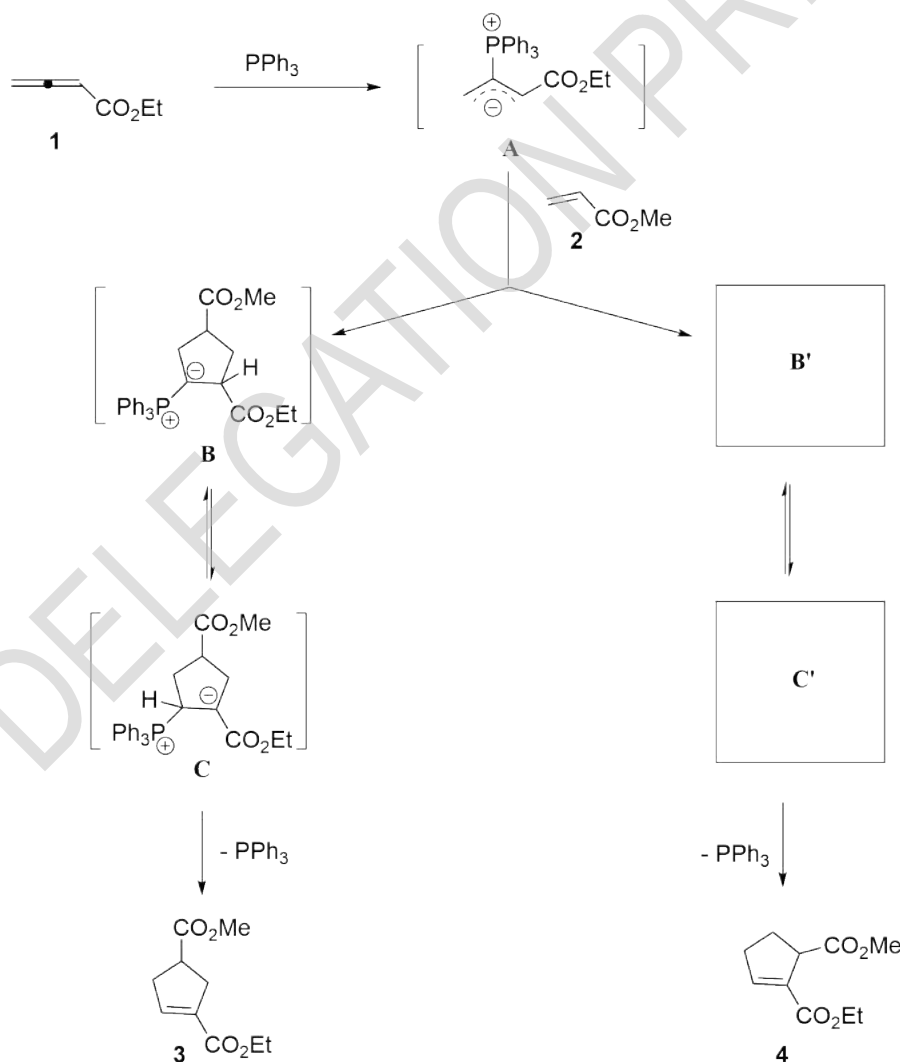
Pēdējās divās desmitgadēs, strauji attīstoties organokatalīzei, ir parādījušās daudzas nukleofilo fosfīnu katalizētas sintētiskās reakcijas. Viena no slavenākajām fosfīnu katalizētajām reakcijām ir Lu (3+2) ciklopievienošanas reakcija, kuru sākotnēji izstrādāja ķīniešu zinātnieks Xiyan Lu. Piemēram, trifenilfosfīna katalīzes rezultātā no etilallenoāta **1** un metilakrilāta **2** viegli iegūst divus ciklopentēna atvasinājumus **3** (mažorais jeb pārākumā esošais) un **4** (minorais jeb mazākumā esošais).

Lu (3+2) ciklopievienošanās:



Saskaņā ar vispārpieņemto mehānismu, Lu (3+2) reakcija ir *formāla* ciklopievienošanās reakcija. Sākotnēji katalizators trifenilfosfīns veic nukleofilo pievienošanos etilallenoātam **1**, veidojot cviterjonisku starpproduktu **A**, kas pēc tam ciklizējas ar metilakrilātu **2** divos veidos. Savienojuma **3** iegūšanas ceļā, *in situ* veidojies fosfora ilīda starpsavienojums **B** apgriezeniski pārveidojas par starpsavienojumu **C** caur protona pārnesei; **C** tiek pakļauts elimināšanai, lai veidotu mažoro produktu **3** un atbrīvotu fosfīna katalizatoru. Savienojuma **4** iegūšanas ceļā izveidojas fosfora ilīda starpsavienojums **B'**, kurš arī apgriezeniski pārveidojas par starpsavienojumu **C'** caur protona pārnesei; **C'** tiek pakļauts elimināšanai, lai veidotu minoro produktu **4** un reģenerētu fosfīna katalizatoru.

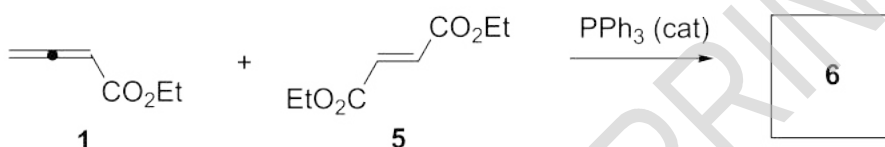
Mehānisms:



- 6.2** Uzzīmējiet divas galvenās rezonanses struktūras, kas sastāda parādīto rezonanses hibrīdu **A** (estera grupas dalība netiek apskatīta, un stereokīmiju norādīt nav nepieciešams). 6.0 pt

6.3 Uzzīmējiet starpsavienojumu **B'** un **C'** struktūras (stereoķīmiju norādīt nav nepieciešams). 8.0 pt

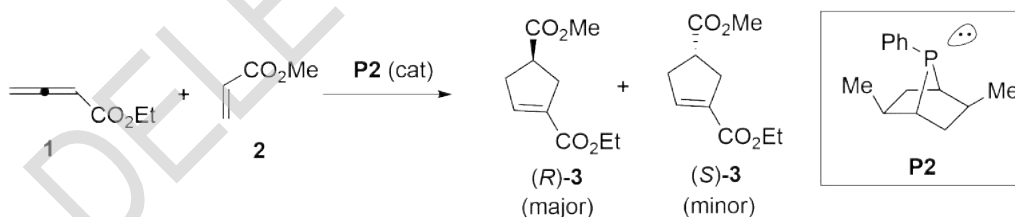
Līdzīgos apstākļos etilallenoāts **1** un dietilfumarāts **5** viegli veido attiecīgo ciklopievienošanās produktu **6**.



6.4 Uzzīmējiet savienojuma **6** struktūru (stereoķīmiju norādīt nav nepieciešams). 5.0 pt

Asimetrisku Lu (3+2) ciklopievienošanās reakciju var viegli īstenot, izmantojot hirālus fosfīna katalizatorus. Piemēram, hirāla bicikliska fosfīna **P2** katalīzē, etilallenoāts **1** un metilakrilāts **2** eleganti veidoja enantiobagātīnātu ciklopievienošanas produktu **3** ar 80% ee (enantiomēro pārkumu).

Asimetriska Lu (3+2) ciklopievienošanās:



ee aprēķināšanas vienādojums:

$$ee = \frac{n_{\text{major}} - n_{\text{minor}}}{n_{\text{major}} + n_{\text{minor}}} \times 100\%$$

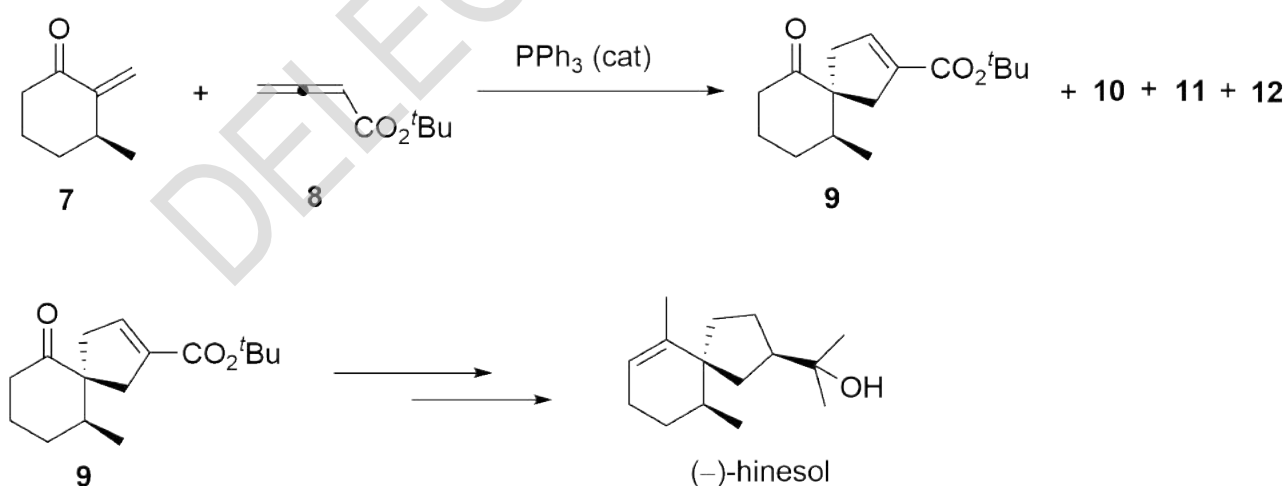
n_{major} = mažorā enantiomēra daudzums

n_{minor} = minorā enantiomēra daudzums

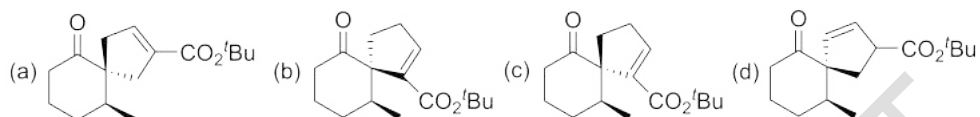
6.5 **Atzīmējiet** hirālos centrus hirālajā fosfīnā **P2** izmantojot zvaigznītes. (**Piezīme:** 6.0 pt punkti tiks atņemti par katru nepareizu zvaigznīti līdz sasniedz 0 punktus)

6.6 **Norādiet** $n_{\text{major}}/n_{\text{minor}}$ attiecību produktam **3**. 3.0 pt

Lu (3+2) ciklopievienošanas reakcija ir daudzpusīgs rīks organiskajā sintēzē. Piemēram, tas tika veiksmīgi pielietots (–)-hinesola sintēzē, kas ir svarīga sastāvdaļa ķīniešu medicīniskajā augā Chang Zhu (*Atractyloides lancea* var *Chinensis*). Ar PPh_3 katalīzi, hirāls cikloheksanons **7** tika saciklizēts ar terc-butil allenoātu **8**, veidojot mažoro produktu **9** un trīs minoros produktus **10**, **11** un **12**. Minorie produkti **10–12** visi ir savienojuma **9** izomēri. Savienojumu **9** var veiksmīgi pārveidot par (–)-hinesolu vairāku stadiju procesā.



6.7 No piedāvātajiem savienojumiem, izvēlieties, kurš **nepieder** pie minorajiem izomēriem 10–12. 5.0 pt



DELEGATION PRINT

Organiskās molekulas dzīvībā

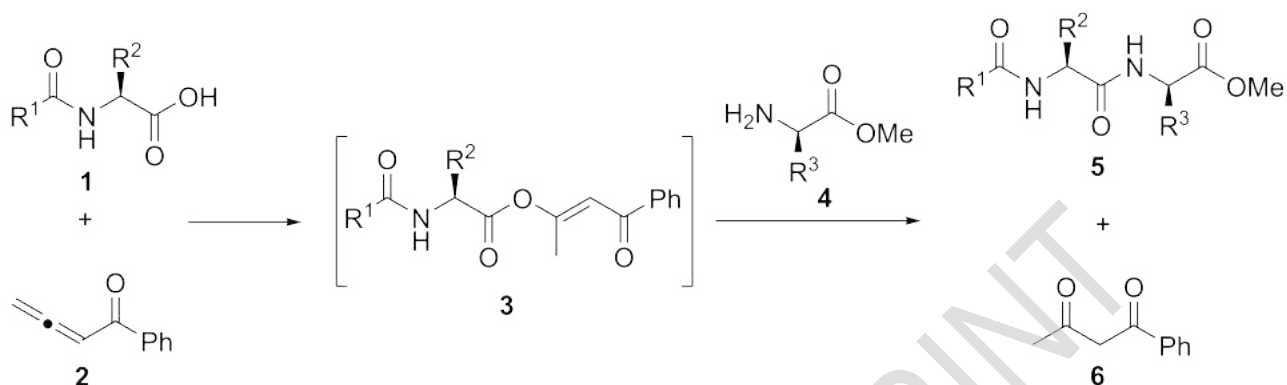
| 9% no kopējā | | | | |
|--------------|-----|-----|-----|-------------|
| Jautājums | 7.1 | 7.2 | 7.3 | Kopā |
| Punkti | 12 | 8 | 12 | 32 |
| Rezultāts | | | | |

Sarežģītu peptīdu un proteīnu sintēze ir izaicinošs uzdevums. 1965. gada 17. septembrī Ķīnas zinātnieki pirmo reizi mākslīgi sintezēja kristālisku govju insulīnu, tādējādi sperot izšķirošu soli ceļā uz dzīvības noslēpuma atklāšanu un uzsākot proteīnu sintēzes ēru.

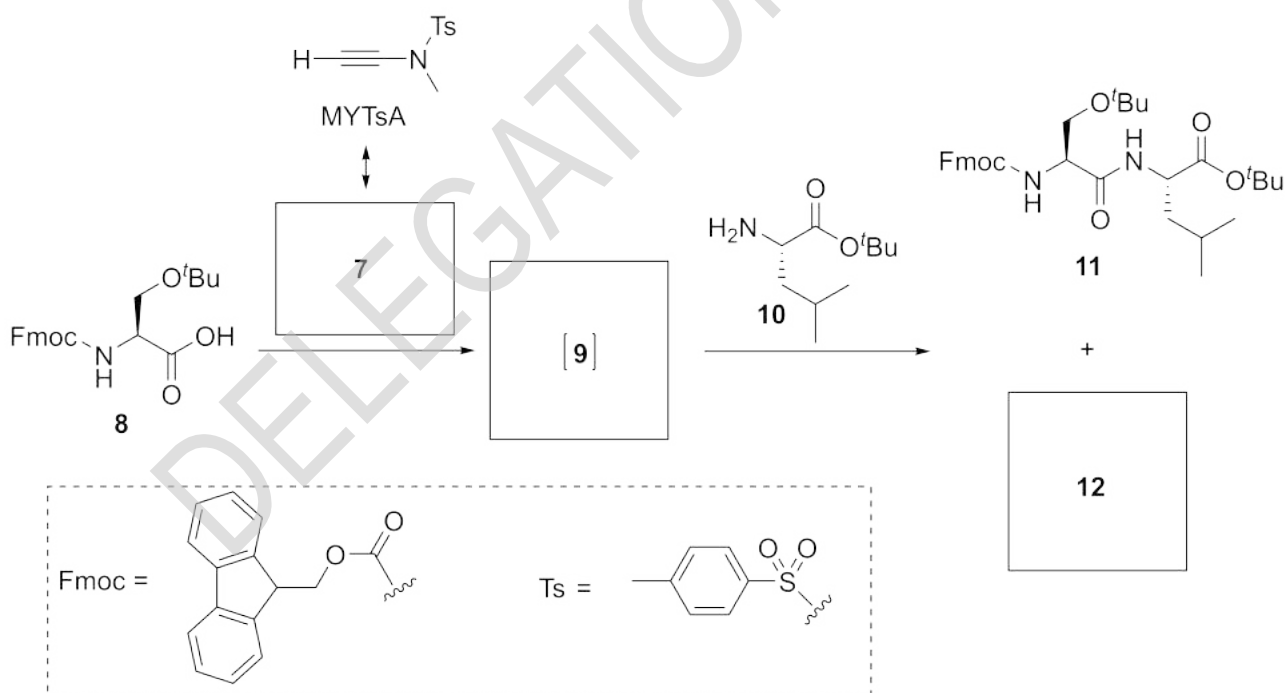


Pastmarka izdota par godu kristāliska govju insulīna pirmās sintēzes 50. gadadienai (2015)

Amīdsaites veidošana, savienojot karbonskābes grupas kopā ar amīnu grupām, ir vienkāršākā reakcija peptīdu un proteīnu sintēzē. Tika novērots, ka allenons **2** spēj aktivēt karbonskābi **1** maigos reakcijas apstākļos, veidojot starpproduktu **3**. Pēc tam starsavienojums **3** reaģē ar amīnu **4**, veidojot amīdu **5** ar augstu iznākumu un blakusproduktu **6**.

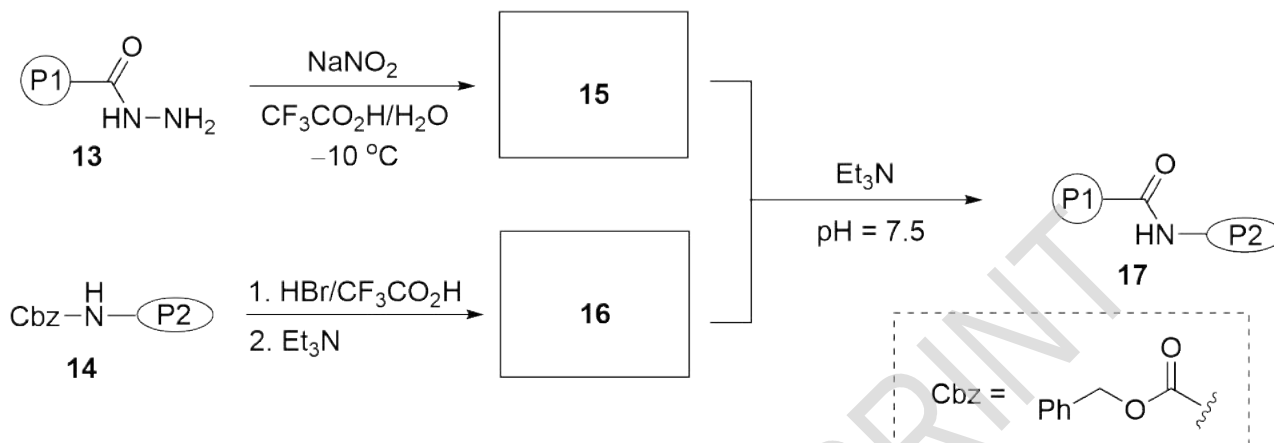


Līdzīgi, *N*-etinil-*N*-metil-*p*-toluolsulfonamīds (MYTsA) ar galveno rezonanses struktūru **7** (Ts grupas dalība netiek apskatīta) var aktivēt karbonskābi līdzīgi kā allenons **2**.



7.1 **Uzzīmējiet** struktūras savienojumam **7**, starpsavienojumam **9** un savienojumam **12**. Parādiet visu stereocentru stereokīmiju. 12.0 pt

Pieaugot peptīdu ķēdes garumam, amīdsaišu veidošanās kļūst sarežģītāka, un parastās kondensācijas metodes proteīnu sintēzē nav izmantojamas. Pirmajā kristāliskā govju insulīna sintēzē tika izstrādāta metode, kas balstīta uz acilhidrazīna **13** izmantošanu, lai panāktu izaicinošo amīdu sametināšanu starp diviem peptīdiem. Kā norādīts vienādojumos zemāk, savienojums **15** reaģē ar **16** trietilamīna klātbūtnē.

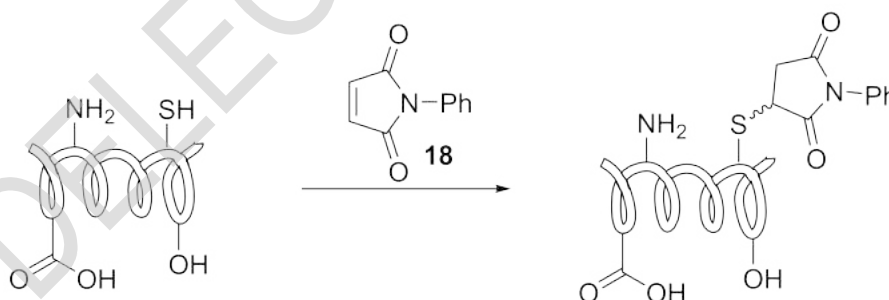


Piezīme: P1, P2 = peptīdi

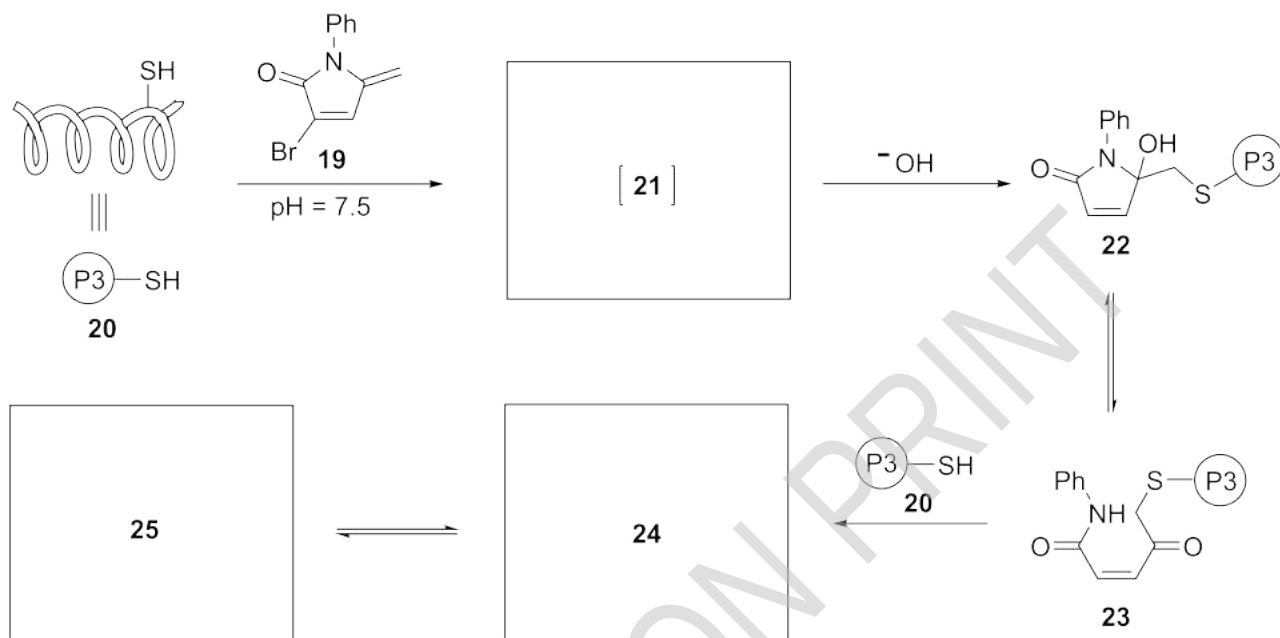
7.2 Uzzīmējiet savienojumu 15 un 16 struktūras.

8.0 pt

Papildus *de novo* sintēzei, zinātnieki var modificēt arī esošos proteīnus. Lai gan ir vairākas reaģētspējīgas vietas uz proteīna virsmas, piemēram, amīnu, tiolu un karbonskābju grupas, visnukleofilākās tiolu grupas ir privilģētā vieta, kad proteīns ir apstrādāts ar elektrofilēm reaģentiem, piemēram, *N*-fenilmaleimīdu **18** caur Maikla pievienošanu.



Vāji bāziskos apstākļos (pH = 7.5), reaģents **19** reaģē ar tiola grupu proteīnā **20** un veido neitrālu starpsavienojumu **21**, kurš savukārt, pēc hidroksīda uzbrukuma, veido **22**. Savienojums **22** var ekvilibrēt ar aciklisko formu **23**, un secīgi reaģēt ar vēl vienu proteīnu **20**. Iegūtais mažorais produkts var būt vai nu acikliskā formā **24**, vai cikliskā formā **25**, līdzīgi kā ekvilibrēšanās procesā starp **22** un **23**.

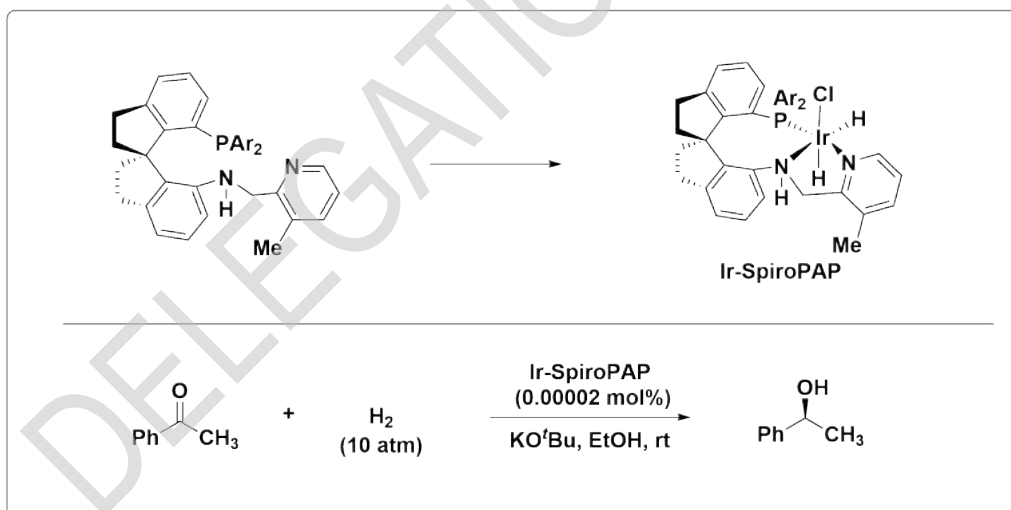


7.3 Uzzīmējiet starpsavienojuma **21**, savienojumu **24** un **25** struktūras. Stereoķīmiju norādīt nav nepieciešams. 12.0 pt

Apbrīnojamais hirālais spiro katalizators

| 10% no kopējā | | | | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Jautājums | 8.1 | 8.2 | 8.3 | 8.4 | 8.5 | 8.6 | 8.7 | 8.8 | Kopā |
| Punkti | 16 | 2 | 2 | 2 | 2 | 8 | 2 | 2 | 36 |
| Rezultāts | | | | | | | | | |

Hirālie savienojumi ir svarīgi cilvēka veselībai, piemēram, vairāk nekā 50 % pašlaik klīniski lietojamo zāļu ir hirālu molekulu atsevišķi enantiomēri. Taču hirālu molekulu sintēze enantiobagātinātā formā ir liels izaicinājums. Profesora Qilin Zhou komanda Nankai Universitātē Ķīnā izstrādāja virkni hirālu spiro katalizatoru ar augstu aktivitāti, kas paaugstina asimetriskās sintēzes efektivitāti līdz jaunam līmenim un tiek plaši izmantoti farmācijas nozarē. Šie katalizatori var nodrošināt (sasniegt) 99.9 % ee un tos var izmantot līdz 0.00002 mol% iekrājumam. Šī pētījuma rezultāts ieguva 2019. gada Ķīnas Nacionālās dabaszinātņu balvas pirmo vietu.

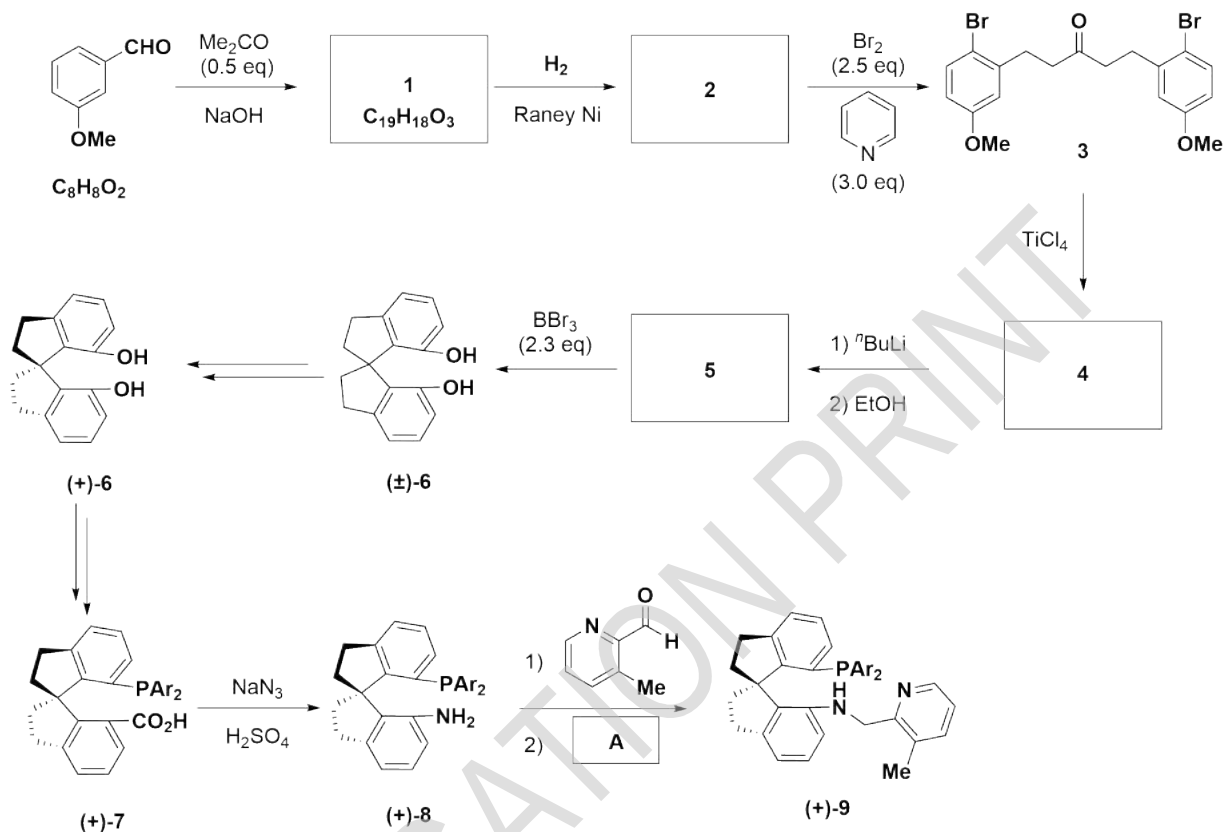


Piezīme:

Ar = 3, 5-^tBu)₂C₆H₃

A daļa

Zemāk esošajā shēmā ir parādīts hirālā liganda SpiroPAP sintēzes ceļš.



Piezīme:

eq = ekvivalenti

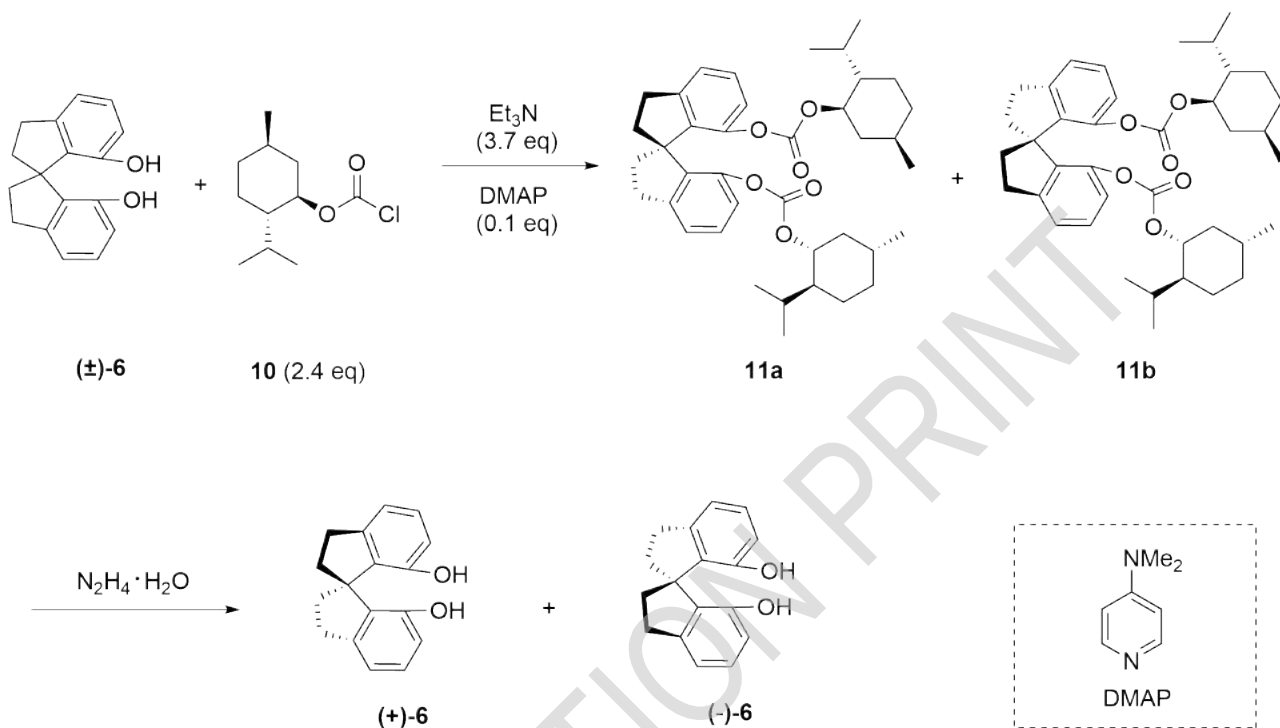
Ar = 3, 5- $(tBu)_2C_6H_3$

8.1 Uzzīmējiet savienojumu **1**, **2**, **4**, **5** struktūras. (Stereokīmiju norādīt nav nepieciešams) 16.0 pt

8.2 No zemāk dotajiem reāģentiem, izvēlieties, kuru **NEVAR** izmantot kā reāģentu **A**, lai veiktu pārvērtību no **8** uz **9**? 2.0 pt

(a) $NaBH(OAc)_3$
 (b) $NaBH_3CN$
 (c) NH_2NH_2 , $NaOH$
 (d) $NaBH_4$

Racēmiskais spiro savienojums **6** reaģē ar (–)-mentil hlorformātu (**10**) un veido savienojumus **11a** un **11b**, kuri ir atdalāmi ar kolonnu hromatogrāfiju. Pēc hidrazinolīzes iegūst optiski tīrus (+)-**6** un (–)-**6**.



Piezīme:

eq = ekvivalenti

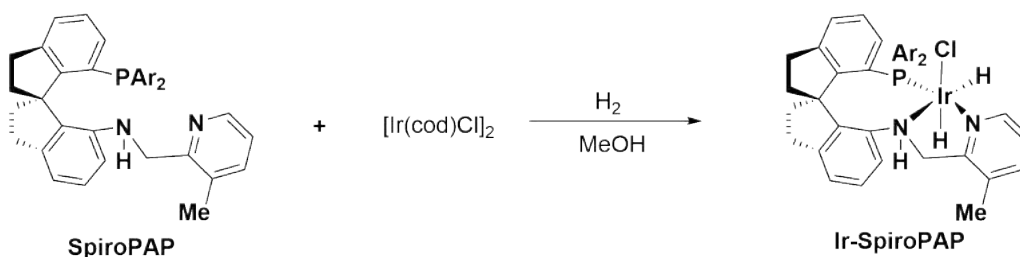
8.3 **Izvēlieties** pareizo apgalvojumu.

2.0 pt

- (a) Savienojumi **11a** un **11b** ir enantiomēri.
 (b) Savienojumi **11a** un **11b** ir diastereomēri.
 (c) Savienojumi **11a** un **11b** ir *cis-trans* izomēri.
 (d) Savienojumi **11a** un **11b** ir konformacionālie izomēri.

B daļa

Ir-SpiroPAP pagatavoja SpiroPAP reakcijā ar $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod ir ciklookta-1,5-diēns) MeOH šķīdumā ūdeņraža atmosfērā kā parādīts shēmā zemāk.



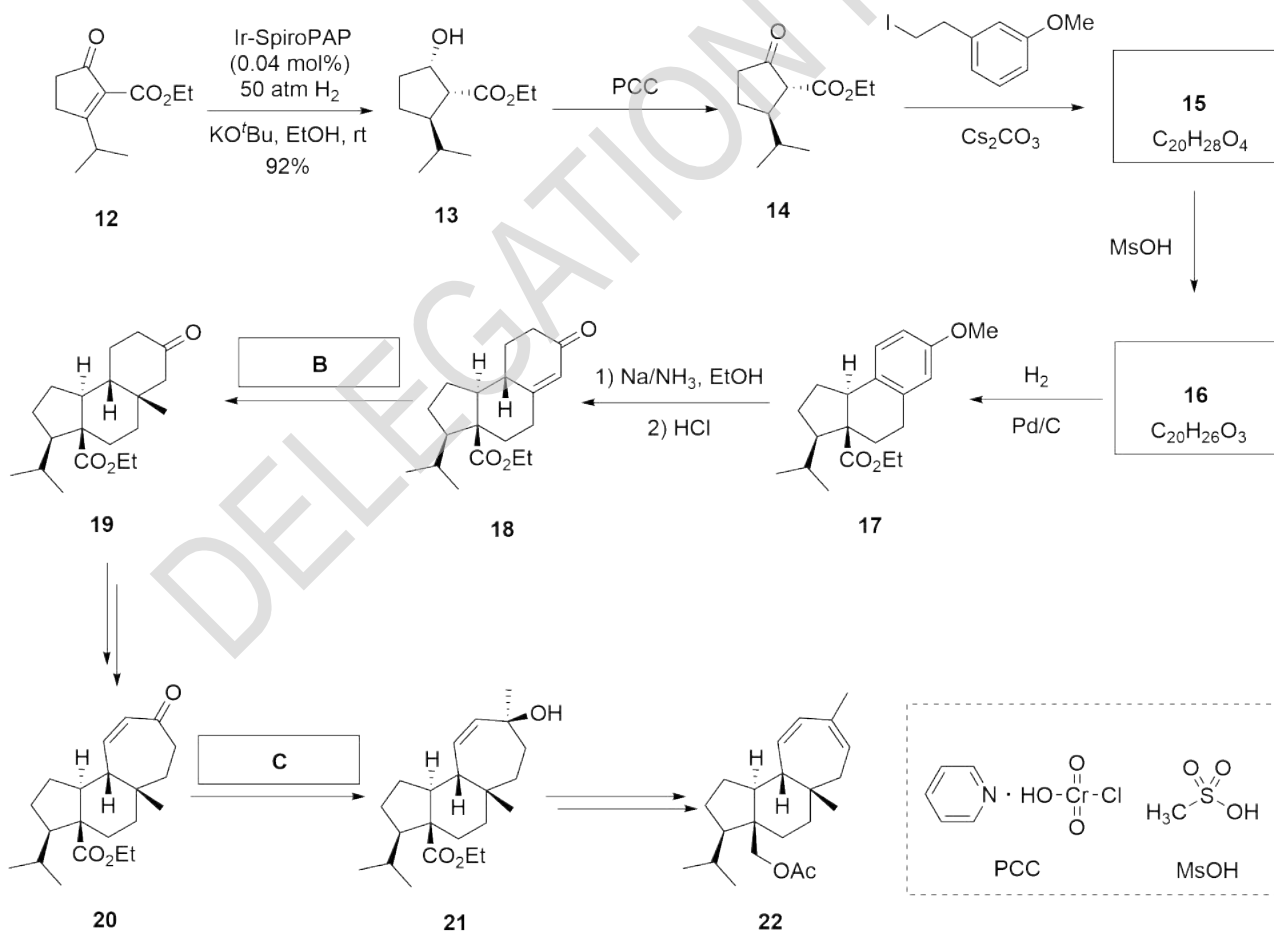
Piezīme:

Ar = 3, 5-(^tBu)₂C₆H₃

8.4 Uzrakstiet Ir oksidēšanās pakāpi Ir-SpiroPAP katalizatorā. 2.0 pt

8.5 Uzrakstiet metāla Ir d orbitāles valences elektronu skaitu Ir-SpiroPAP katalizatorā. 2.0 pt

Hirālo spiro katalizatoru Ir-SpiroPAP izmantoja Mulināna-tipa diterpēna **22** asimetriskajā totālajā sintēzē pēc zemāk parādītās shēmas.



8.6 Uzzīmējiet savienojumu **15** un **16** struktūras, norādot atbilstošo stereoķīmiju. 8.0 pt

Theory



Q8-5

Latvian (Latvia)

- 8.7** No piedāvātajiem reaģentiem, **izvēlieties** piemērotākos kā **B**. 2.0 pt
- (a) MeLi/CeCl₃
 - (b) MeLi/CuI
 - (c) MePh₃P⁺I⁻, ⁿBuLi
 - (d) Me₃S⁺I⁻, NaH

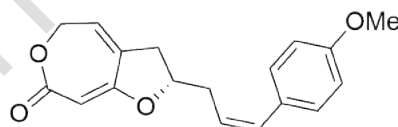
- 8.8** No piedāvātajiem reaģentiem, **izvēlieties** piemērotākos kā **C**. 2.0 pt
- (a) MeLi/CeCl₃
 - (b) MeLi/CuI
 - (c) MePh₃P⁺I⁻, ⁿBuLi
 - (d) Me₃S⁺I⁻, NaH

DELEGATION PRINT

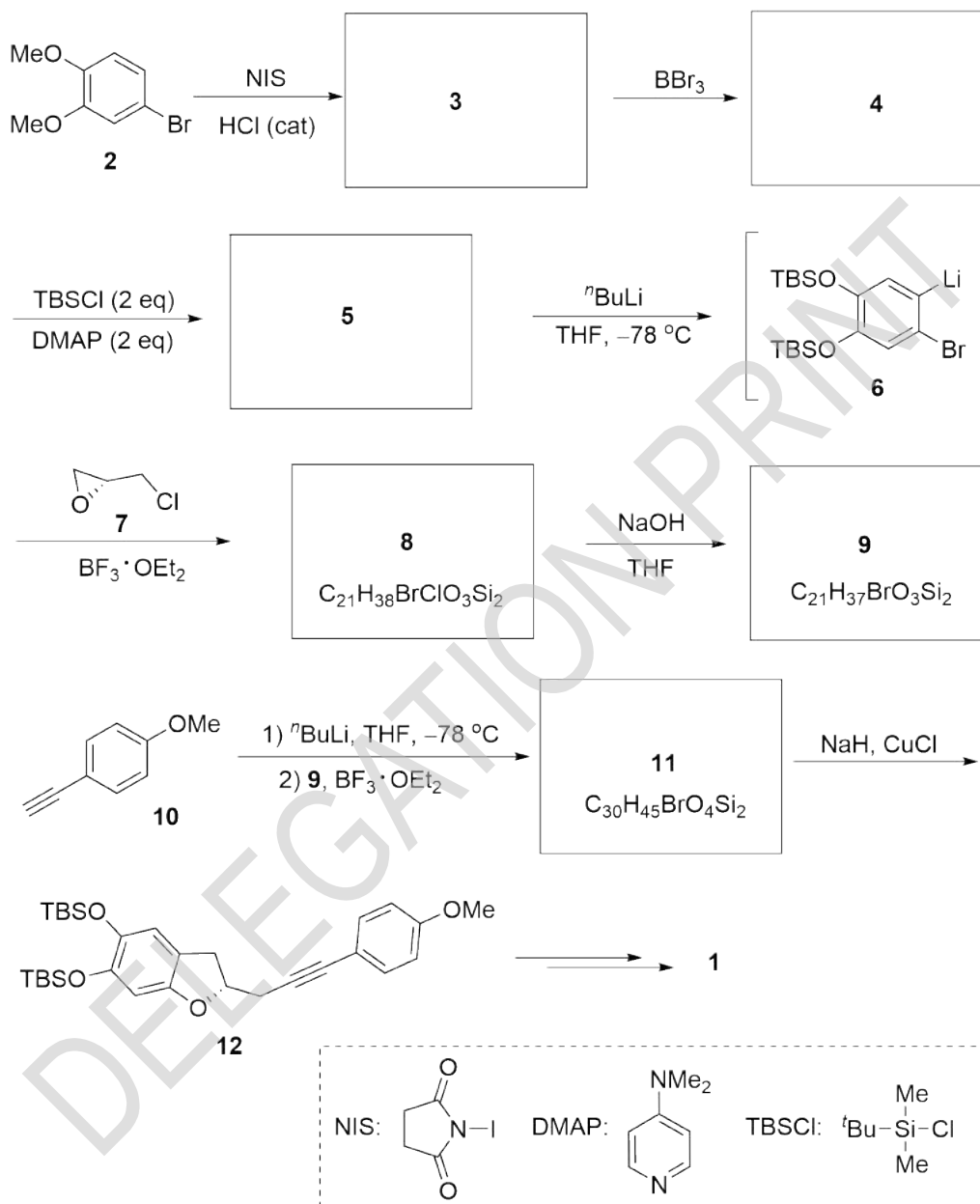
Kapitulaktona totālā sintēze

| 9% no kopējā | | | | | |
|--------------|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Jautājums | 9.1 | 9.2 | 9.3 | 9.4 | Total |
| Punkti | 24 | 2 | 16 | 2 | 44 |
| Rezultāts | | | | | |

Curculigo capitulata augs ir sastopams Dienvidķīnā, un tradicionālajā ķīniešu augu medicīnā to jau sen izmanto daudzu slimību ārstēšanai. Kapitulaktons (**1**) tika izdalīts no *Curculigo capitulata* saknēm. Tā struktūra un absolūtā konfigurācija tika nepārprotami noteikta, izmantojot gan spektroskopijas datus, gan totālo sintēzi.

*Curculigo capitulata*Capitulactone (**1**)

Savienojuma **1** totālā sintēze sākās ar komerciāli pieejamā 4-bromveratrola **2** jodēšanu, lai iegūtu atslēgas starpsavienojumu **12** kā parādīts shēmā zemāk.



Piezīme:

cat = katalizators

eq = ekvivalenti

9.1 Uzzīmējiet savienojumu 3-5, 8, 9 un 11 struktūras, norādot visu stereocentru stereokīmiju. 24.0 pt

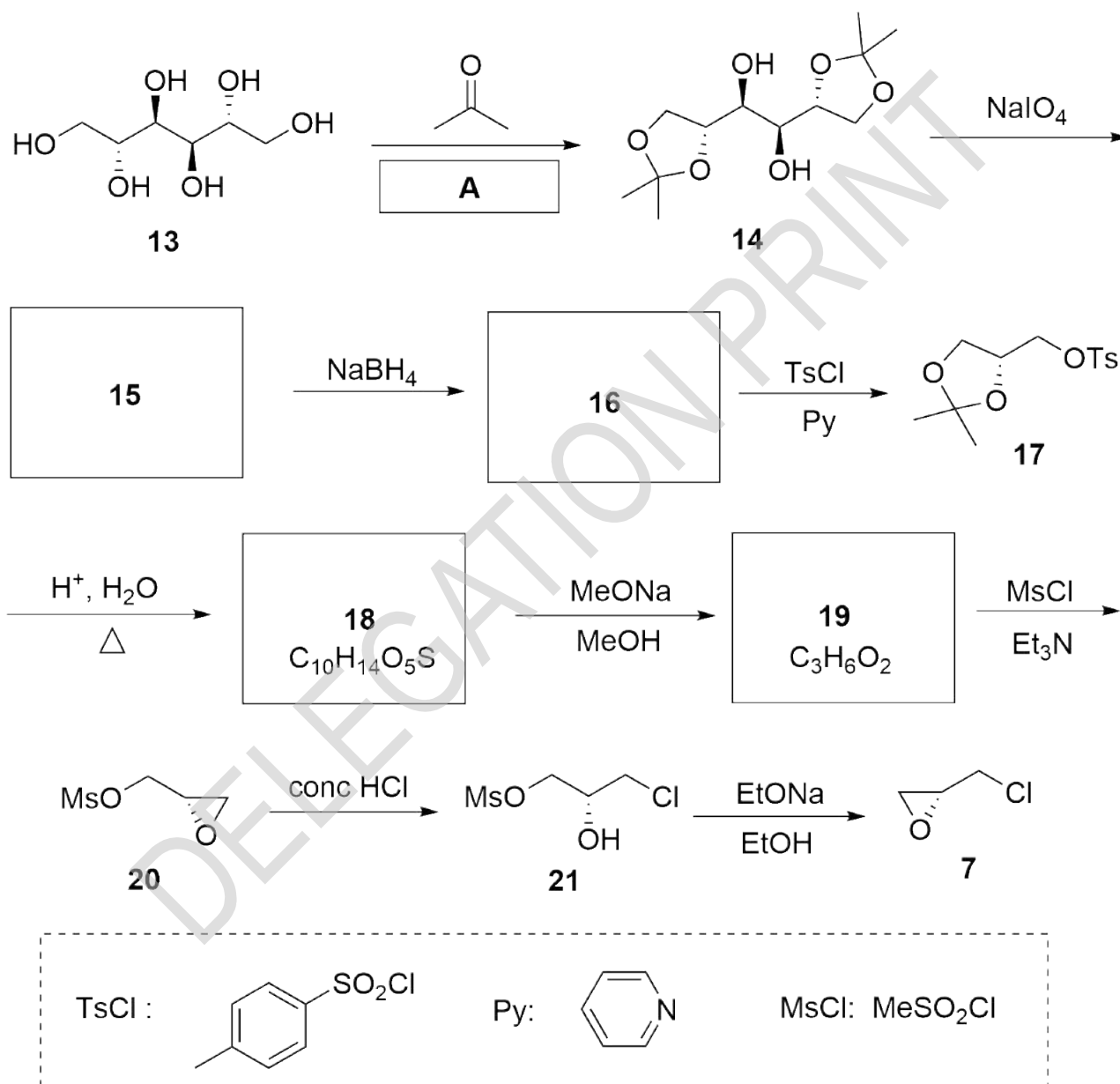
Theory



Q9-3

Latvian (Latvia)

(*R*)-Epihlorhidrīnu (**7**) pagatavoja no (+)-mannitola (**13**) pēc zemāk esošās shēmas.



Piezīme:

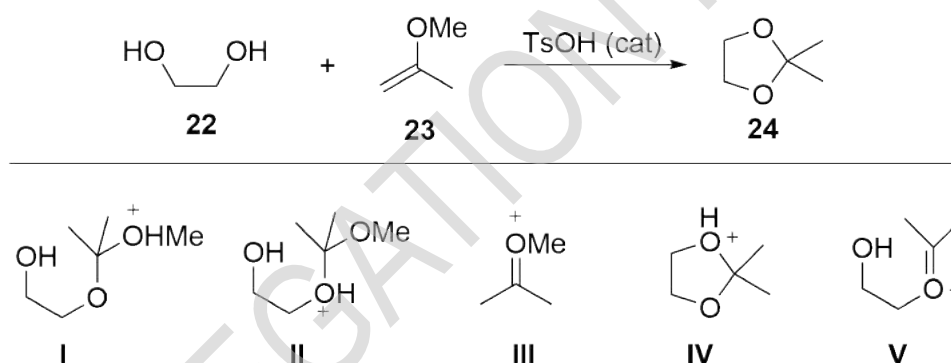
eq = ekvivalenti

conc = koncentrēts

- 9.2 No piedāvātajiem apstākļiem, **izvēlieties** atbilstošos kā **A**. 2.0 pt
- (a) Piridīns
(b) 5% KOH/H₂O
(c) 1% HCl/H₂O
(d) Bezūdens ZnCl₂

- 9.3 **Uzzīmējiet** savienojumu **15**, **16**, **18** un **19** struktūras, norādot visu stereocentru 16.0 pt stereokīmiju.

Diketālu **14** var iegūt arī (+)-mannitola (**13**) reakcijā ar 2-metoksipropēnu (**23**) katalītiska daudzuma toluolsulfonskābes (TsOH) klātbūtnē sausā toluolā. Zemāk shēmā ir parādīta modeļreakcija.



- 9.4 Piedāvātais mehānisms šai reakcijai sastāv no galvenajiem starpsavienojumiem (I-V) kā parādīts shēmā augstāk. **izvēlieties** pareizu secību galvenajiem starpsavienojumiem, kas iesaistīti šīs reakcijas norisē. 2.0 pt
- (a) I, II, III, IV, V
(b) III, II, I, V, IV
(c) III, I, II, IV, V
(d) III, I, II, V, IV