

Atlases kontroldarbs uz Baltijas valstu olimpiādi

Rīga, 2012. gada 31. marts, 10:00 – 14:00

Uz katras lapas uzrakstīt savu vārdu un uzvārdu. Atrisināt tālāk dotos uzdevumus. Visus risinājumus rakstīt tam paredzētajās vietās. Melnrakstam var izmantot lapu otru pusi. Melnraksts vērtēts netiks. **Lai veicas!**

Pēdējā uzdevumu komplekta lapā ir dota periodiskā tabula un noderīgas formulas, konstantes!

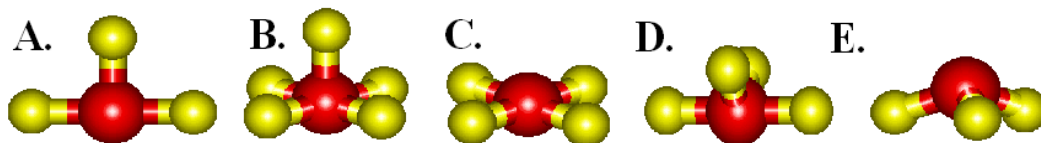
Lai rezultātus uzzinātu pēc iespējas ātrāk: katrai daļai ir atšķirīgi iesniegšanas termiņi:

- neorganiskā ķīmija: 11:30
- analītiskā ķīmija: 13:00
- organiskā un fizikālā ķīmija: 14:00

Neorganiskā ķīmija (15%)

1.uzdevums

Gāzveida fāzē vielas spēj dažādās telpiskajās formās. Vairākas no šīm formām ir apzīmētas ar burtiem A.-E. Katram veidam minēt vienu vielas piemēru (vielas formula un nosaukums) un uzzīmēt šīs vielas Luisa struktūrformulu, parādot visus ārējā līmeņa elektronus visiem elementiem.



A.	B.	C.	D.	E.

2. uzdevums

Vārot kāda divvērtīga metāla **A** hlorīdu ar kādu organisku vielu **B** 60 °C temperatūrā molārā attiecībā 1:2 toluola šķīdumā (šķīdinātājs) sešās stundās, ieguva dzeltenu kristālistisku vielu **C**. Zināms, ka reakcijā nerodas neviens blakusprodukts! Ar rentgenstruktūranalīzi noskaidroja, ka viela **C** kristalizējas monoklīnajā singonijā ar režģa parametriem: $a = 9,2007 \text{ \AA}$, $b = 12,2973 \text{ \AA}$, $c = 30,421 \text{ \AA}$ un $\beta = 93,260^\circ$. Vielas blīvums ir $1,5423 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Zināms, ka elementāršūnā ietilpst četras **C** molekulas. *Aprēķinos izmantojiet atommasas ar diviem cipariem aiz komata!*

1. Noteikt elementāršūnas tilpumu!

Skola: _____

Klase: _____

2. Noteikt elementāršūnā ietilpstošo molekulu kopējo molmasu!

3. Noteikt savienojuma **C** molmasu!

Savienojumu **B** iegūst fosfora trihlorīda reakcijā ar fenolu attiecība 1:3.

4. Uzrakstīt savienojuma **B** struktūrformulu!

5. Noteikt metāla **A** atommasu un identificēt metālu!

6. Uzzīmēt vielas **C** formulu, **B** pierakstot saīsinātā veidā! Vai vielai eksistē izomēri? Ja jā, attēlojiet un nosauciet tos!

Analītiskā ķīmija (25 %)

1.uzdevums (pH)

1.1. Aprēķināt, cik procenti no zilskābes molekulām ir jonizējušies šķīdumā, kura pH = 7,00, ja zilskābes $pK_A = 9,31$.

1.2. Aprēķināt pH 0,010 M skudrskābes šķīdumam! Zināms, ka skudrskābes $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

1.3. Aprēķināt pH 0,15 M fenilalanīna šķīdumam ($pK_{a1}=1,83$, $pK_{a2}=9,13$).

1.4. Viens no jauniešu iecienītākajiem dzērieniem ir Coca-Cola. Šajā dzērienā skābuma regulētājs ir ortofosforskābe. Laboratorijā tika noskaidrots, ka Coca-Colas pH ir 2,25.

- Pieņemot, ka nenotiek nekādi citi procesi, aprēķināt H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} un PO_4^{3-} moldaļas dzērienā.
- Cik liels fosforskābes daudzums nepieciešams, lai nodrošinātu šādu šķīduma pH vērtību 2 L Coca-cola?

Fosforskābes skābes konstanšu negatīvie decimālie logaritmi: $pK_{a1}=2,12$ $pK_{a2}=7,21$ $pK_{a3}=12,38$.

2.uzdevums (šķīdība)

2.1. Aprēķināt svina(II) hlorīda šķīdību 1,00 M NaCl šķīdumā. $pK_s(\text{PbCl}_2) = 4,77$. Šķīdību izteikt gramos vienā litrā šķīduma. Iespējamo kompleksveidošanos neievērot!

2.2. Piesātināta CaCO_3 šķīduma pH = 9,95. Aprēķināt CaCO_3 šķīdību ūdenī un parādīt, ka tā šķīdības reizinājums ir vienāds ar $K_s = 5 \times 10^{-9}$. (koncentrācijas aprēķinot no šķīšanas reakcijas vienādojuma un ogļskābes protolīzes vienādojumiem). Ogļskābes jonizācijas konstantes ir $K_{a,1} = 4,5 \times 10^{-7}$ un $K_{a,2} = 4,7 \times 10^{-11}$.

2.3. Asinis satur kalciju. Aprēķināt "brīvo" kalcija jonu koncentrāciju šķīdumā, kura pH = 7,40 (fizioloģiskais pH) un kurā $[\text{HCO}_3^-] = 0,022$ M. Aprēķiniem izmantot konstantes, kas dotas jautājumā 2.2.

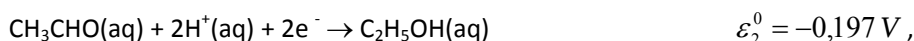
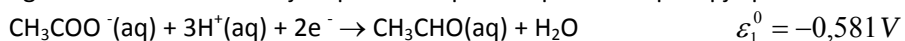
3.uzdevums (elektrokīmija)

3.1. Gatavojot zelta medaļas sacensību uzvarētājiem organizatori vēlējas ietaupīt naudu un tādēļ nolēma izmantot sudraba medaļas un tās pārklāt ar zelta kārtiņu, kuras biezums ir 0,300 mm. Medaļas diametrs ir 4,30 cm un biezums 30,0 mm (PIRMS pārklāšanas ar zeltu). Riņķa laukumu rēķina pēc formulas $S = \pi \cdot r^2$, bet apkārtmēru pēc formulas $C = 2 \cdot \pi \cdot r$.

1) Cik liela masa zelta (blīvums $\rho = 19,3 \text{ g/cm}^3$) ir nepieciešama šim mērķim?

2) Cik ilgu laiku ir jāveic medaļas elektrolītiska pārklāšana, ja to izdara ar 0,200 A stipru strāvu elektrolizējot AuCN šķīdumu, pieņemot, ka reakcijas iznākums ir 100%.

3.2. Bioloģiskās sistēmās acetāta joni pārvēršas par etilspirtu divu pakāpju procesā:

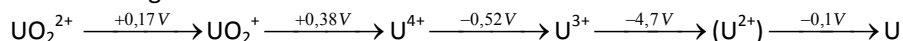


kur ε^0 ir reducēšanās standartpotenciāls 25°C temperatūrā un pie pH = 7,00.

a. Aprēķināt ΔG_n^0 katrai no pakāpēm!

b. Aprēķināt ε^0 kopējai reakcijai, kurā acetāta joni pārvēršas par etilspirtu.

3.3. Dota urāna Latimēra diagramma skābā vidē:



Aprēķināt pārvērtības $\text{UO}_2^{2+} \rightarrow \text{U}^{4+}$ reducēšanās potenciālu un uzrakstīt pārvērtības pusreakcijas vienādojumu jonu formā!

Fizikālā ķīmija (25 %)

1. uzdevums (reakciju ātrums)

Atrisināt testu, katram jautājumam ir tikai viena pareiza atbilde!

1. Ķīmiskās reakcijas ātrums ir tieši proporcionāls:
 - a. reaģējošo vielu molekulu skaitam,
 - b. temperatūrai,
 - c. reaģējošo vielu koncentrācijai,
 - d. reakcijas maisījuma maisīšanas ātrumam.
2. Pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstantes mērvienības ir:
 - a. h^{-1} ,
 - b. km/h ,
 - c. $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{h})$,
 - d. $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{h})$.
3. Palielinot reaģējošās vielas koncentrāciju divas reizes reakcijas pusperiods palielinājās divas reizes. Tas nozīmē, ka reakcijas pakāpe ir:
 - a. nultā,
 - b. pirmā,
 - c. otrā,
 - d. trešā.

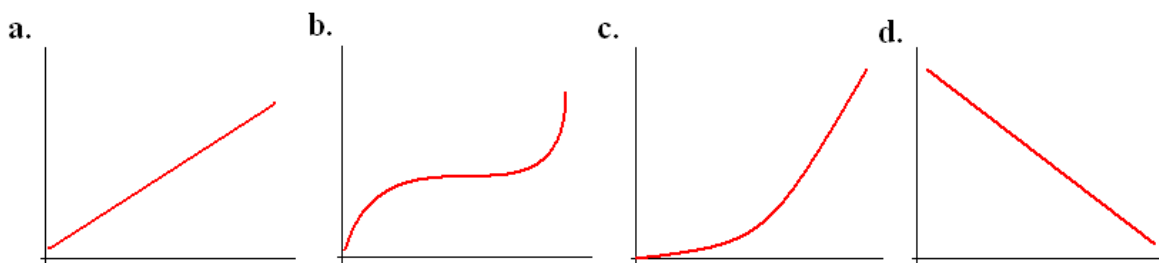
Jautājumu 4.-9. atbildēšanai nepieciešams izmantot datus, kas doti 1. tabulā. Zināms, ka elementāras reakcijas vienādojums ir $\text{A}(\text{aq}) + \text{B}(\text{aq}) \rightarrow \text{C}(\text{aq}) + \text{D}(\text{g})$. Savienojums D ir krāsains un tā absorbcijas maksimums ir pie viļņu garuma 510 nm. Vielas D molmasa ir 80 g/mol.

1. tabula

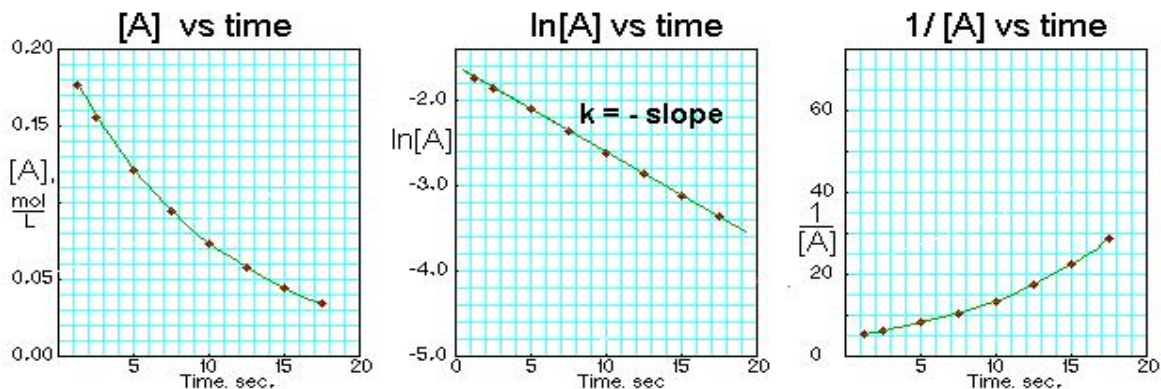
Vielas A koncentrācija, M	Vielas B koncentrācija, M	Izdalītās gāzes tilpums pirmajās 5 minūtēs, mL
0,010	0,020	6,1
0,020	0,020	12,1
0,010	0,010	6,0

4. Reakcijas kinētiskais vienādojums ir:
 - a. $v = k \cdot c_A \cdot c_B$
 - b. $v = k \cdot c_A^2$
 - c. $v = k \cdot c_A$
 - d. $v = k \cdot c_B$
5. Reakcijas kopējā pakāpe ir:
 - a. nultā,
 - b. pirmā,
 - c. otrā,
 - d. trešā.
6. Reakcijas molekularitāte ir:
 - a. nulle,
 - b. viens,
 - c. divi,
 - d. trīs.

7. Reakcijas ātruma pētījumiem pamatojoties uz doto informāciju bez gazometriskās metodes var izmantot:
- fotometriju,
 - konduktometriju,
 - potenciometriju,
 - rentgendifaktometriju.
8. Ja nav iespējams izmantot iepriekšējā jautājumā izvēlēto metodi, tad alternatīva metode reakcijas ātruma pētījumiem būtu:
- polarogrāfija,
 - gravimetrija,
 - pH-mērījumi,
 - skābju-bāzu titrēšana (protolītometrija).
9. Reakcijas integrētā ātruma izteiksme ir:
- $c_0 - c = kt$
 - $\ln \frac{c}{c_0} = -kt$
 - $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$
 - $\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = kt$
10. Grafiks, kas parāda reakcijas ātruma atkarību no koncentrācijas otrās pakāpes reakcijai ir:



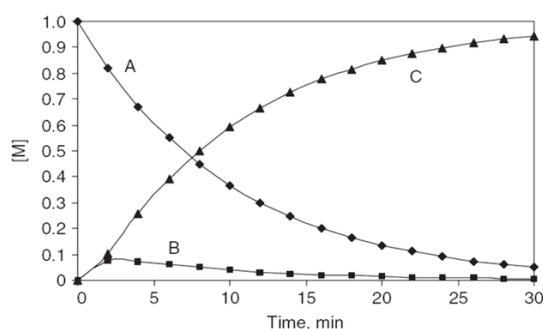
11. Students pētīja kādu ķīmisko reakciju un attēloja izreaģējušās vielas daudzumu attēlos redzamajās koordinātēs.



Reakcijas pakāpe ir:

- nultā,
 - pirmā,
 - otrā,
 - trešā.
12. Iepriekšējā jautājumā dotās reakcijas ātruma konstante ir: _____ (ierakstīt skaitlisko vērtību un norādīt mērvienības).

13. Attēlā zemāk parādīta vielu A, B un C koncentrāciju atkarība no laika reakcijā $A \rightarrow B \rightarrow C$. Vai šajā gadījumā var piemērot stacionāro koncentrāciju metodi?
- jā var, vielas A koncentrācijas izmaiņām
 - jā var, vielas B koncentrācijas izmaiņām
 - jā var, vielas C koncentrācijas izmaiņām
 - nē nevar



2. uzdevums (termodinamika)

Atrisināt testu, katram jautājumam ir tikai viena pareiza atbilde!

- Dota reakcija: $2A + 3B \rightarrow C + 2D$. Reakcijas entalpiju aprēķina:
 - $\Delta H_r^0 = 2\Delta H_f^0(D) + \Delta H_f^0(C) - 2\Delta H_f^0(A) + 3\Delta H_f^0(B)$
 - $\Delta H_r^0 = -2\Delta H_f^0(D) - \Delta H_f^0(C) + 2\Delta H_f^0(A) + 3\Delta H_f^0(B)$
 - $\Delta H_r^0 = 2\Delta H_f^0(D) + \Delta H_f^0(C) - 2\Delta H_f^0(A) - 3\Delta H_f^0(B)$
 - $\Delta H_r^0 = 2\Delta H_f^0(D) - \Delta H_f^0(C) - 2\Delta H_f^0(A) - 3\Delta H_f^0(B)$
- Termodinamiskās entropijas mērvienība ir:
 - $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 - $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - $\text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$
 - $\text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$
- No minētajiem termodinamiskajiem lielumiem absolūtās vērtības nosakāmas:
 - entropijai
 - Helmholca enerģijai
 - Gibsa enerģijai
 - entalpijai
- Dota reakcija: $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)}$. Normālos apstākļos patvaļīga tiešā reakcija. Kādā brīdī, pirms iestāties līdzsvaram, noteikts, ka tiešās reakcijas Gibsa enerģija ΔG_r ir pozitīva. Kāds ir reakcijas koeficients?
 - $Q = 1$
 - $Q > 1$
 - pēc dotajiem datiem to noteikt nevar
 - $0 < Q < 1$

5. Ideālas gāzes vidējo kinētisko enerģiju var aprēķināt:
 - a) $\bar{E}_k = 0,5 \cdot mv^2$
 - b) $\bar{E}_k = (3/2)kT$
 - c) $\bar{E}_k = kT$
 - d) $\bar{E}_k = (3kT/m)^{1/2}$
6. Ideālas gāzes moltilpums 25 °C temperatūrā standartapstākļos ir:
 - a) 24,5 L
 - b) 22,4 L
 - c) 21,5 L
 - d) 25,7 L
7. Izohoriskā procesā sistēmas iekšējās enerģijas izmaiņa ir vienāda ar sistēmas:
 - a) tilpuma izmaiņu
 - b) Helmholca enerģijas izmaiņu
 - c) veikto vai uz sistēmu veikto darbu
 - d) entalpijas izmaiņu
8. Virstošā šķīdinātājā X ($\Delta H_{\text{iztv}} = 35,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{iztv}} = 104 \text{ [entropijas pamatmērvienība]}$) iegremdēts konstanta tilpuma gāzes termometrs, kura manometra rādījums 120 kPa. Pēc termālā līdzsvara iestāšanās termometrs laboratorijā uzrāda 104 kPa lielu spiedienu. Temperatūra laboratorijā ir:
 - a) 18 °C
 - b) 19 °C
 - c) 21 °C
 - d) 23 °C
9. Uz rokām uzlejot kādu pietiekami zemu virstošu šķīdinātāju, sajūtams aukstums. Par kuru termodinamisku lielumu šādā fāžu pārejas procesā var kaut ko secināt, veicot minēto “eksperimentu”?
 - a) par entropiju
 - b) par siltumvadītspēju
 - c) par nevienu no termodinamiskiem lielumiem nevar spriest
 - d) par entalpiju
10. Klauziusa-Klapeirona vienādojums matemātiski saista:
 - a) T un c_p
 - b) p un V
 - c) T un c_v
 - d) p un T

3.uzdevums (kvantu ķīmija)

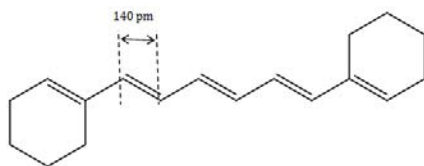
Elektronus lineārās konjugētās π elektronu sistēmās var aprakstīt ar daļiņas viendimensionālā potenciāla bedrē modeli. Šādā gadījumā konjugētās saišu sistēmas garumu L pieņem par bedres garumu. Katrā enerģijas līmenī var atrasties divi elektroni.

Līmeņa ar kvantu skaitli n enerģiju var aprēķināt pēc vienādojuma: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$ $n = 0, 1, 2, \dots$

Enerģijas starpību starp diviem blakus esošiem līmeņiem aprēķina: $\Delta E = \frac{(2n+1)h^2}{8m_e L^2}$

kur n – kvantu skaitlis līmenim ar zemāko enerģiju.

Šādā sistēmā elektronam pārejot no pamatstāvokļa uz pirmo ierosināto stāvokli, absorbēto enerģiju var aprēķināt kā enerģijas starpību starp pirmo ierosināto un pamatstāvokļa enerģiju. Attālums starp C-C atomiem šādā sistēmā ir 140 pm. Raksturojiet molekulu 1,6-di(cikloheks-1-ēn-1-il)heksa-1,3,5-triēnu, kas dots attēlā.



a. Aprēķināt konjugētās sistēmas garumu!

b. Cik enerģijas līmeņi ir aizpildīti pamatstāvoklī?

c. Aprēķināt enerģijas starpību starp pirmo ierosināto stāvokli un pamatstāvokli!

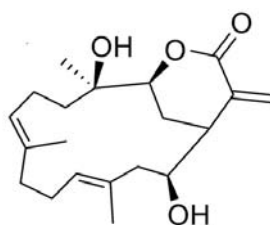
d. Noteikt gaismas viļņa garumu, kas ierosina pāreju!

Organiskā ķīmija (30%)

Visās reakciju shēmās virs bultas norādīti reaģenti, bet zem bultas – šķīdinātājs jeb vide kādā tiek veikta reakcija. Jāpieņem, ka shēmās norādītie produkti iegūti pēc attiecīgu reakciju neitralizēšanas un tālākas produktu izdalīšanas.

1. uzdevums

Daudzu sarežģītu molekulu sintēzē tiek izmantotas plaši pazīstamas un lietotas reakcijas. Šo principu spilgti apliecina profesors Džons Makmarijs (*John McMurry*), kas visvairāk pazīstams ar lielo ieguldījumu viņa vārdā nosauktajā *McMurry* reakcijā. 1990. gadā sintezējot laktonu ($\pm$)-krasīnu (*(\pm)*-crassin), viņš izmantoja vienkāršas un uzticamas pārvērtības, lai ar augstu iznākumu iegūtu sākotnējo izejas materiālu vēlāmā ($\pm$)-krasīna tālākai sintēzei.

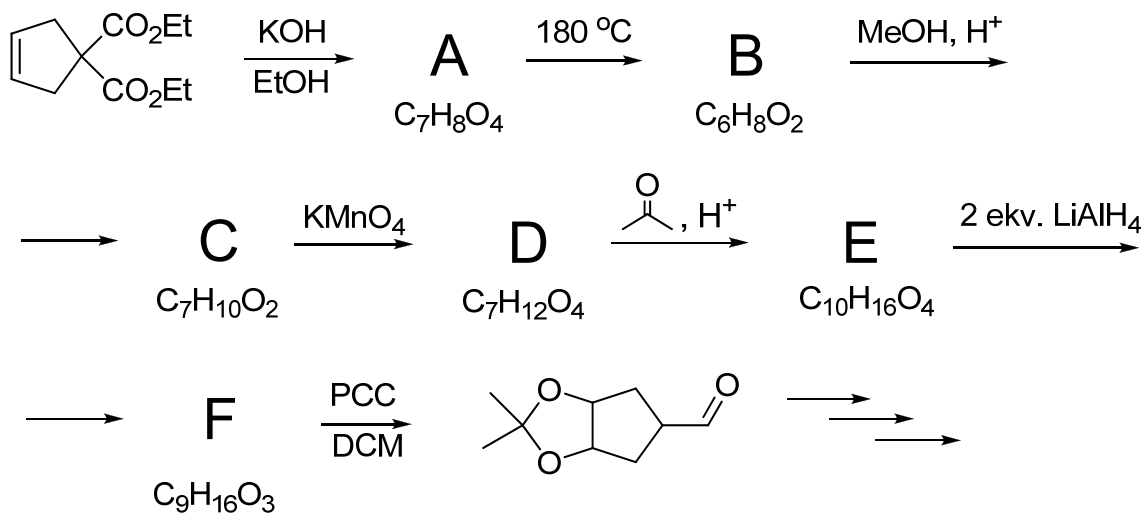


($\pm$)-krasīns

1. Ko nozīmē ($\pm$) – apzīmējums krasīna nosaukumā

2. Pieņem, ka augšā uzzīmēta struktūra atbilst (+)-krasīnam. Piedāvā struktūru (-)-krasīnam.

(-)-krasīns

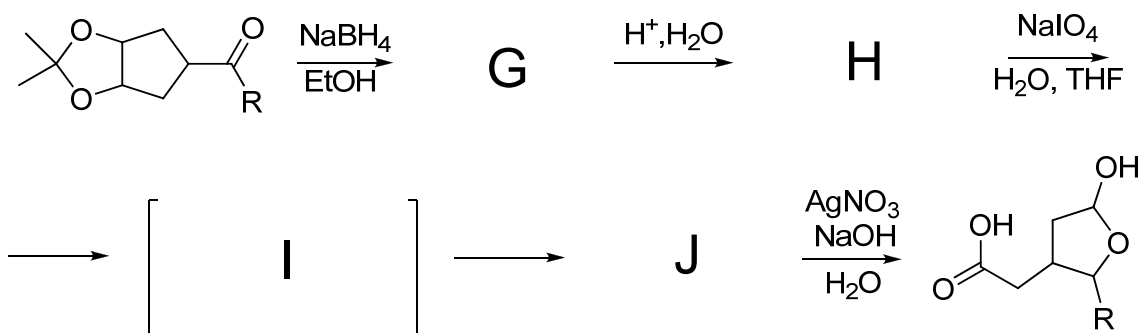


3. Attēlot produktu **A**, **B**, **C**, **D**, **E** un **F** struktūras

A	B
C	D
E	F

4. PCC jeb piridīnija hlorohromāts, tas ir Cr(VI) saturošs oksidējošs reāģents, kādēļ pārvērtībā no **F** neizmanto plašāk pazīstamo Džounsas (*Jones*) reāģentu (CrO₃, H₂SO₄)?

Turpmāajā sintēzē atkal tika izmantotas vairākas oksidēšanas-reducēšanas reakcijas, kas ļāva vajadzīgo skābi ar teicamu iznākumu.



5. Attēlot fragmentu **G**, **H** un **J** struktūras.

G	H	J

6. Starpsavienojums **I** ir nestabils, jo viegli stājas ciklizēšanās reakcijā, veidojot laktolu **J**. Attēlot nestabilā fragmenta **I** struktūru un uzrakstīt mehānismu pārvērtībai par **J**.

I

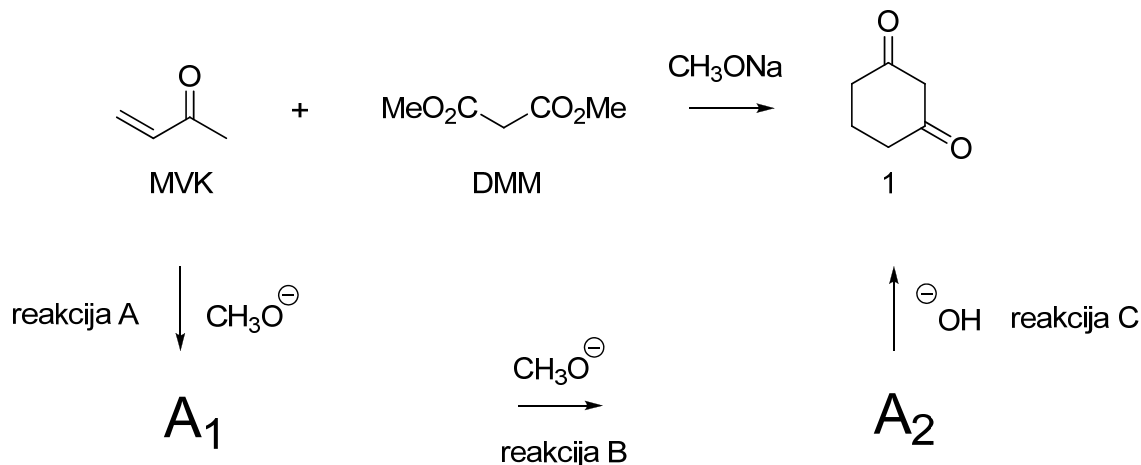
Reakcijas mehānisms:

7. Reakcijas apstākļi pārvērtībai no **J** uz vajadzīgo skābi ir tādi paši kā pazīstamai aldehīdu pierādīšanas reakcijai. Kā sauc šo reakciju.

2. uzdevums

Piridīna stuktūra ir sastopama ļoti daudzos sintētiskajos, kā arī dabas produktos kuriem piemīt bioloģiska aktivitāte. Līdz ar to jaunu piridīna atvasinājumu sintēzes metožu attīstībai ir ļoti svarīga loma.

Uzdevumā apskatīta piridīna atvasinājuma sintēze balstās uz diketona 1 izmantošanu:



Sintēzei nepieciešamu diketonu 1 iegūst vienā reakcijā metilvinilketonam (MVK) reaģējot ar dimetilmalonātu (DMM) nātrija metoksīda klātbūtnē. Patiesībā šī reakcija sastāv no 3 vienkāršākām reakcijām kuras noris secīgi veidojoties A_1 , tad A_2 un beidzot vēlāmam diketonam 1.

1. Kāda loma ir CH_3O^- reakcijās A un B? (apvelc pareizu atbildi)

šķīdinātājs nukleofīls katalizators elektrofilis bāze

2. Ar ko vispirms CH_3O^- reaģē reakcijā A un kāpēc? Uzraksti reakciju.

3. Kāda loma ir HO^- reakcijā C? (apvelc pareizu atbildi)

šķīdinātājs nukleofīls katalizators elektrofilis bāze

4. Uzraksti reakcijas C mehānismu?

5. Piedāvā reakciju A, B un C nosaukumus.

Reakcija A –

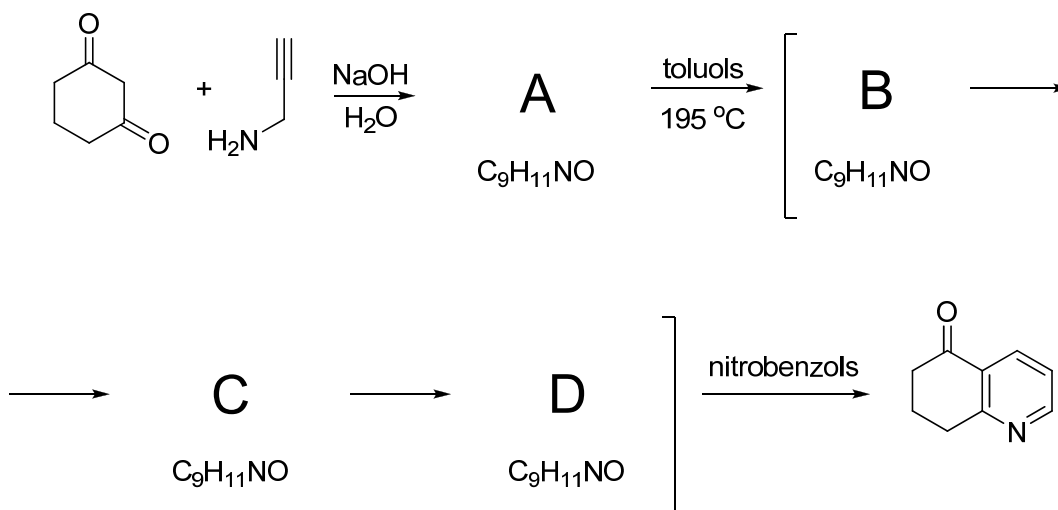
Reakcija B –

Rekcija C –

6. Piedāvā struktūras savienojumiem **A₁** un **A₂**.

A₁	A₂
----------------------	----------------------

Mērķa piridīna atvasinājuma sintēzei izmanto diketonu **1**:



Zināms, ka:

Molekulas **A** iegūšanas reakcija ir vienkārša ēnamīna iegūšana bāziskos apstākļos;

Molekula **A**, kā arī nestabilie starpprodukti **B**, **C** un **D** ir struktūras izomēri, kuru molekulmasas ir vienādas.

A – alkīns; **B** – allēns; **C** – konjugēts pirmējais ketimīns;

Pēdējā stadijā nitrobenzols kalpo kā maigs oksidētājs, kas, oksidējot nestabilo molekulu **D**, reakciju novirza uz aromātisko gala produktu.

Piedāvā struktūras savienojumiem **A**, **B**, **C** un **D**.

A	B
C	D



Periodic Table of Elements

Atomic weights based on $^{12}\text{C} = 12$
(Numbers) = most stable isotope

(Numbers) – most stable isotope

s block																p block																d block																f block																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
I																II																III																IV																V																VI																VII																VIII																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
1																2																3																4																5																6																7																8																9																10																11																12																13																14																15																16																17																18																19																20																21																22																23																24																25																26																27																28																29																30																31																32																33																34																35																36																37																38																39																40																41																42																43																44																45																46																47																48																49																50																51																52																53																54																55																56																57																58																59																60																61																62																63																64																65																66																67																68																69																70																71																72																73																74																75																76																77																78																79																80																81																82																83																84																85																86																87																88																89																90																91																92																93																94																95																96																97																98																99																100																101																102																103																104																105																106																107																108																109																110																111																112																113																114																115																116																117																118																119																120																121																122																123																124																125																126																127																128																129																130																131																132																133																134																135																136																137																138																139																140																141																142																143																144																145																146																147																148																149																150																151																152																153																154																155																156																157																158																159																160																161																162																163																164																165																166																167																168																169																170																171																172																173																174																175																176																177																178																179																180																181																182																183																184																185																186																187																188																189																190																191																192																193																194																195																196																197																198																199																200																201																202																203																204																205																206																207																208																209																210																211																212																213																214																215																216																217																218																219																220																221																222																223																224																225																226																227																228																229																230																231																232																233																234																235																236																237																238																239																240																241																242																243																244																245																246																247																248																249																250																251																252																253																254																255																256																257																258																259																260																261																262																263																264																265																266																267																268																269																270																271																272																273																274																275																276																277																278																279																280																281																282																283																284																285																286																287																288																289																290																291																292																293																294																295																296																297																298																299																300																301																302																303																304																305																306																307																308																309																310																311																312																313																314																315																316																317																318																319																320																321																322																323																324																325																326																327																328																329																330																331																332																333																334																335																336																337																338																339																340																341																342																343																344																345																346																347																348																349																350																351																352																353																354																355																356																357																358																359																360																361																362																363																364																365																366																367																368																369																370																371																372																373																374																375																376																377																378																379																380																381																382																383																384																385																386																387																388																389																390																391																392																393																394																395																396																397																398																399																400																401																402																403																404																405																406																407																408																409																410																411																412																413																414																415																416																417																418																419																420																421																422																423																424																425																426																427																428																429																430																431																432																433																434																435																436																437																438																439																440																441																442																443																444																445																446																447																448																449																450																451																452																453																454																455																456																457																458																459																460																461																462																463																464																465																466																467																468																469																470																471																472																473																474																475																476																477																478																479																480																481																482																483																484																485																486																487																488																489																490																491																492																493																494																495																496																497																498																499																500																501																502																503																504																505																506																507																508																509																510																511																512																513																514																515																516																517																518																519																520																521																522																523																524																525																526																527																528																529																530																531																532																533																534																535																536																537																538																539																540																541																542																543																544																545																546																547																548																549																550																551																552																553																554																555																556																557																558																559																560																561																562																563																564																565																566																567																568																569																570																571																572																573																574																575																576																577																578																579																580																581																582																583																584																585																586																587																588																589																590																591																592																593																594																595																596																597																598																599																600																601																602																603																604																605																606																607																608																609																610																611																612																613																614																615																616																617																618																619																620																621																622																623																624																625																626																627																628																629																630																631																632																633																634																635																636																637																638																639																640																641																642																643																644																645																646																647																648																649																650																651																652																653																654																655																656																657																658																659																660																661																662																663																664																665																666																667																668																669																670																671																672																673																674																675																676																677																678																679																680																681																682																683																684																685																686																687																688																689																690																691																692																693																694																695																696																697																698																699																700																701																702																703																704																705																706																707																708																709																710																711																712																713																714																715																716																717																718																719																720																721																722																723																724																725																726																727																728																729																730																731																732																733																734																735																736																737																738																739																740																741																742																743																744																745																746																747																748																749																750																751																752																753																754																755																756																757																758																759																760																761																762																763																764																765																766																767																768																769																770																771																772																773																774																775																776																777																778																779																780																781																782																783																784																785																786																787																788																789																790																791																792																793																794																795																796																797																798																799																800																801																802																803																804																805																806																807																808																809																810																811																812																813																814																815																816																817																818																819																820																821																822																823																824																825																826																827																828																829																830																831																832																833																834																835																836																837																838																839																840																841																842																843																844																845																846																847																848																849																850																851																852																853																854																855																856																857																858																859																860																861																862																863																864																865																866																867																868																869																870																871																872																873																874																875																876																877																878																879																880																881																882																883																884																885																886																887																888																889																890																891																892																893																894																895																896																897																898																899																900																901																902																903																904																905																906																907																908																909																910																911																912																913																914																915																916																917																918																919																920																921																922																923																924																925																926																927																928																929																930																931																932																933																934																935																936																937																938																939																940																941																942																943																944																945																946																947																948															

Konstantes un pārrēķināšanas faktori

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

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

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

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

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

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

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

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

Nulle Celsija skalā, 273.15 K

1 nanometrs (nm) = 10^{-9} m

1 pikometrs (pm) = 10^{-12} m

44th International Chemistry Olympiad, July 21-30, 2012 • Washington, DC • USA

<http://www.icho2012.org/problems/preparatory-problems>



Topics of Advanced Difficulty

Theoretical

Kinetics. Steady-state approximation. Analysis of reaction mechanisms using steady state approximation and hydrogen/deuterium kinetic isotope effects.

Spectroscopy. NMR spectroscopy. Analysis of 1st order ^1H NMR spectra and simplest X-nucleus NMR spectra (e.g., X = ^{11}B). Signal multiplicity, intensity and coupling constant. Variation of NMR spectra with temperature. Mass spectrometry: principles.

Structure of inorganic compounds. Stereochemistry and isomerism of coordination compounds. Crystalline solids: basic unit cells and cell parameters, Bragg's law.

Thermodynamics. Equilibrium constant, reaction Gibbs energy and enthalpy.

Pericyclic reactions.

Quantum mechanics. Particle in a circular box problem. Electronic transitions.

Practical

Thin layer chromatography.

Atlases kontroldarbs uz Baltijas valstu olimpiādi (uzdevumi ar atrisinājumiem)

Rīga, 2012. gada 31. marts, 10:00 – 14:00

Uz katras lapas uzrakstīt savu vārdu un uzvārdu. Atrisināt tālāk dotos uzdevumus. Visus risinājumus rakstīt tam paredzētajās vietās. Melnrakstam var izmantot lapu otru pusi. Melnraksts vērtēts netiks. **Lai veicas!**

Pēdējā uzdevumu komplekta lapā ir dota periodiskā tabula un noderīgas formulas, konstantes!

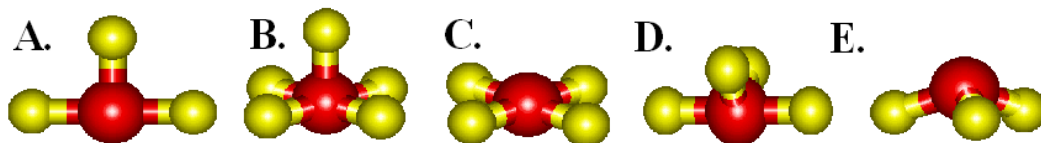
Lai rezultātus uzzinātu pēc iespējas ātrāk: katrai daļai ir atšķirīgi iesniegšanas termiņi:

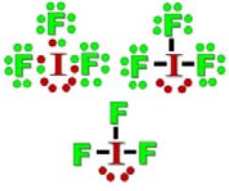
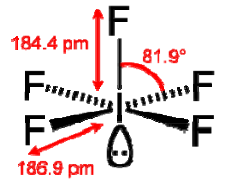
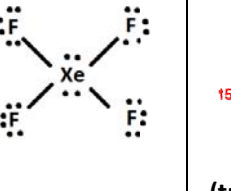
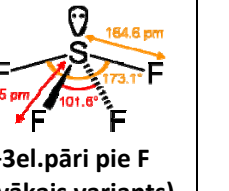
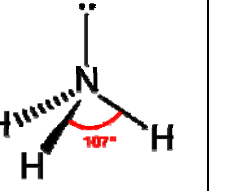
- neorganiskā ķīmija: 11:30
- analītiskā ķīmija: 13:00
- organiskā un fizikālā ķīmija: 14:00

Neorganiskā ķīmija (15%)

1.uzdevums

Gāzveida fāzē vielas spēj dažādās telpiskajās formās. Vairākas no šīm formām ir apzīmētas ar burtiem A.-E. Katram veidam minēt vienu vielas piemēru (vielas formula un nosaukums) un uzzīmēt šīs vielas Luisa struktūrformulu, parādot visus ārējā līmeņa elektronus visiem elementiem.



A.	B.	C.	D.	E.
IF ₃ joda(III) fluorīds	IF ₅ joda(V) fluorīds	XeF ₄ ksenona(IV) fluorīds	SF ₄ sēra(IV) fluorīds	NH ₃ amonjaks
 +3el.pāri pie Cl	 +3el.pāri pie F		 +3el.pāri pie F (tuvākais variants)	

**iespējami arī citi varianti*

2. uzdevums

Vārot kāda divvērtīga metāla **A** hlorīdu ar kādu organisku vielu **B** 60 °C temperatūrā molārā attiecībā 1:2 toluola šķīdumā (šķīdinātājs) sešas stundas, ieguva dzeltenu kristālisku vielu **C**. Zināms, ka reakcijā nerodas neviens blakusprodukts! Ar rentgenstruktūranalīzi noskaidroja, ka viela **C** kristalizējas monoklīnajā singonijā ar režģa parametriem $a = 9,2007$, $b = 12,2973$, $c = 30,421$ un $\beta = 93,260^\circ$. Vielas blīvums ir 1,5423 Zināms, ka elementāršūnā ietilpst četras **C** molekulas. *Aprēķinos izmantojiet atommasas ar diviem cipariem aiz komata!*

1. Noteikt elementāršūnas tilpumu!
2. Noteikt elementāršūnā ietilpstošo molekulu kopējo molmasu!
3. Noteikt savienojuma **C** molmasu!

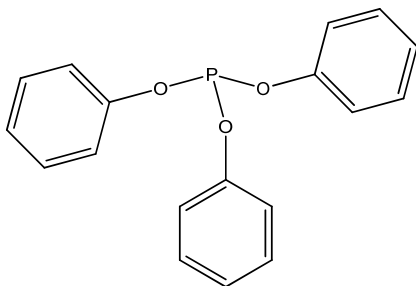
Savienojumu **B** iegūst fosfora trihlorīda reakcijā ar fenolu attiecība 1:3.

4. Uzrakstīt savienojuma **B** struktūrformulu!
5. Noteikt metāla **A** atommasu un identificēt metālu!

6. Uzzīmēt vielas **C** formulu, **B** pierakstot saīsinātā veidā! Vai vielai eksistē izomēri? Ja jā, attēlojiet un nosauciet tos!

Atbildes

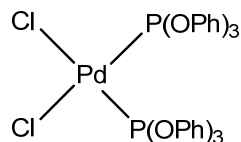
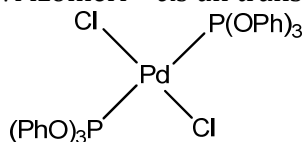
1. $3436,3 \text{ \AA}^3 = 3,4364 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3 = 3,4364 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$
2. $(5,300 \cdot 10^{-21} \text{ g})$ 3191,6 g/mol
3. 797,9 g/mol
4. Tas ir trifenilfosfīns.



5. Tā kā reakcijā nerodas blakusprodukti un reakcijas notiek attiecībā 1:2, tad šī ir kompleksā savienojuma veidošanās, turklāt trifenilfosfīna molmasa ir 310,3 g/mol, tad metāla atommasa būs:

$$A(A) = 797,9 - 2 \cdot 310,3 - 2 \cdot 35,45 = 106,4 \text{ g/mol, kas atbilst pallādijs Pd.}$$

6. Vielai eksistē divi izomēri – *cis* un *trans*-dihlorobis(trifenilfosfīt)-pallādijs(II).



Analītiskā ķīmija (25 %)

1.uzdevums (pH)

1.1. Aprēķināt, cik procenti no zilskābes molekulām ir jonizējušies šķīdumā, kura pH = 7,00, ja zilskābes $pK_a = 9,31$.

Aprēķina anjonu moldaļu un tā ir arī skābes jonizācijas pakāpe (formulas izvedumu skat. 2.3.uzdevumā).

$$x(CN^-) = \frac{1}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_a}} = \frac{1}{1 + \frac{10^{-7}}{10^{-9,31}}} = 0,487\%$$

Šajā uzdevumā vērtēja arī zīmīgos ciparus; parasti atbildē atstāj tik zīmīgos ciparus cik ir skaitlī (tā vērtēts arī šis uzdevums).

Papildus noteikums par logaritmēšanu: logaritmējot var zīmīgo ciparu skaitu palielināt par vienu, bet kāpinot zīmīgo ciparu skaits samazinās. Piem., $\log(5,88)=0,7694$, bet $10^{0,7694}=5,88$ (nav ievērots šajā darbā).

1.2. Aprēķināt pH 0,010 M skudrskābes šķīdumam! Zināms, ka skudrskābes $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

$$[H^+] = \sqrt{K_a C} = 1,3 \cdot 10^{-4} M \quad \text{pH} = 2,9$$

1.3. Aprēķināt pH 0,15 M fenilalanīna šķīdumam ($pK_{a1}=1,83$, $pK_{a2}=9,13$).

Fenilalanīns ir aminoskābe un amfirots protolīts, tā pH nav atkarīgs no koncentrācijas.

$$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_{a1} + pK_{a2}) = 4,98$$

1.4. Viens no jauniešu iecienītākajiem dzērieniem ir Coca-Cola. Šajā dzērienā skābuma regulētājs ir ortofosforskābe. Laboratorijā tika noskaidrots, ka Coca-Colas pH ir 2,25.

- Pieņemot, ka nenotiek nekādi citi procesi, aprēķināt H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} un PO_4^{3-} moldaļas dzērienā.
- Cik liels fosforskābes daudzums nepieciešams, lai nodrošinātu šādu šķīduma pH vērtību 2 L Coca-cola?

Fosforskābes skābes konstanšu negatīvie decimālie logaritmi: $pK_{a1}=2,12$ $pK_{a2}=7,21$ $pK_{a3}=12,38$.

Fosforskābes daļiņu moldaļas šķīdumā (formulas izvedumu skat. 2.3.uzdevumā; ogļskābes gadījums):

$$x(PO_4^{3-}) = 4,67 \cdot 10^{-16}$$

$$x(HPO_4^{2-}) = 6,30 \cdot 10^{-6}$$

$$x(H_2PO_4^-) = 0,574$$

$$x(H_3PO_4) = 0,425$$

Rēķinot pH fosforskābi tuvinājumā var uzskatīt par vienvērtīgu skābi. Līdz ar to:

$$[H^+] = \sqrt{K_a C}$$

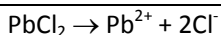
$$[H^+]^2 = K_a C$$

$$C = 0,00419 M$$

$$n = CV = 8,34 \cdot 10^{-3} mol$$

2.uzdevums (šķīdība)

2.1. Aprēķināt svina(II) hlorīda šķīdību 1,00 M NaCl šķīdumā. $pK_s(PbCl_2) = 4,77$. Šķīdību izteikt gramos vienā litrā šķīduma. Iespējamo kompleksveidošanos neievērot!



$$K_s = [Pb^{2+}][Cl^-]^2$$

$$[Pb^{2+}] = S$$

$$[Cl^-] = 2S + 1 \approx 1$$

$$S = 10^{-4,77} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$M(\text{PbCl}_2) = 278,1 \text{ g/mol}$$

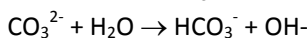
$$S(\text{g/L}) = \underline{4,72 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}}$$

2.2. Piesātināta CaCO_3 šķīduma pH = 9,95. Aprēķināt CaCO_3 šķīdību ūdenī un parādīt, ka tā šķīdības reizinājums ir vienāds ar $K_s = 5 \times 10^{-9}$. (koncentrācijas aprēķinot no šķīšanas reakcijas vienādojuma un ogļskābes protolīzes vienādojumiem). Ogļskābes jonizācijas konstantes ir $K_{a,1} = 4,5 \times 10^{-7}$ un $K_{a,2} = 4,7 \times 10^{-11}$.

$$[\text{H}^+] = 10^{-9,95}$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$



$$\text{var pieņemt, ka } [\text{OH}^-] \approx [\text{HCO}_3^-] = 10^{14-\text{pH}} = 8,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HCO}_3^-]} \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]^2} \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_w}{10^{-2(14-\text{pH})}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot 10^{-2(14-\text{pH})}}{K_w} = 3,73 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

No masas bilances vienādojuma:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = (3,73 + 8,91) \cdot 10^{-5} = 1,265 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = (1,265 \cdot 10^{-4}) \cdot (3,73 \cdot 10^{-5}) = 4,72 \cdot 10^{-9} \approx \underline{5 \cdot 10^{-9}}, \text{ kas bija jāparāda}$$

2.3. Asinis satur kalciju. Aprēķināt "brīvo" kalcija jonu koncentrāciju šķīdumā, kura pH = 7,40 (fizioloģiskais pH) un kurā $[\text{HCO}_3^-] = 0,022 \text{ M}$. Aprēķiniem izmantot konstantes, kas dotas jautājumā 2.2.

Aprēķina karbonātjonu mola daļu šķīdumā:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{10^{-2\text{pH}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad [\text{HCO}_3^-] = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a2}}$$

$$C = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot \left(1 + \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a2}} \right)$$

$$x(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{1}{1 + \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a2}}} = 0,001083$$

$$x(\text{HCO}_3^-) = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot x(\text{CO}_3^{2-})}{K_{a2}} = 0,9177$$

$$C = \frac{0,022}{x(\text{HCO}_3^-)} = 0,02397 \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0,001083 \cdot 0,02397 = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{2,6 \cdot 10^{-5}} = \frac{5 \cdot 10^{-9}}{2,6 \cdot 10^{-5}} = 1,93 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

3. uzdevums (elektrokīmija)

$$R = 2,15 \text{ cm}$$

3.1. Gatavojot zelta medaļas sacensību uzvarētājiem organizatori vēlējās ietaupīt naudu un tādēļ nolēma izmantot sudraba medaļas un tās pārklāt ar zelta kārtiņu, kuras biezums ir 0,300 mm. Medaļas diametrs ir 4,30 cm un biezums 30,0 mm (PIRMS pārklāšanas ar zeltu). Riņķa laukumu rēķina pēc formulas $S = \pi \cdot r^2$, bet apkārtmēru pēc formulas $C = 2 \cdot \pi \cdot r$.

1) Cik liela masa zelta (blīvums $\rho = 19,3 \text{ g/cm}^3$) ir nepieciešama šim mērķim?

$$\begin{aligned} \text{Laukums} &= 2 \times \text{riņķa laukums} + \text{apkārtmērs} \times \text{biezums} = \\ &= 2 \cdot \pi \cdot 2,15^2 + 2 \cdot \pi \cdot 2,15 \cdot 3 = 69,6 \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

$$V = 2,087 \text{ cm}^3$$

$$\text{masa} = 40 \text{ g}$$

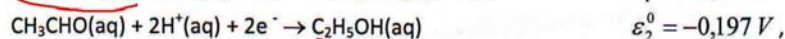
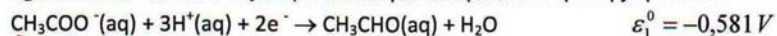
$$n = 0,203 \text{ mol}$$

2) Cik ilgu laiku ir jāveic medaļas elektrolītiska pārklāšana, ja to izdara ar 0,200 A stipru strāvu elektrolizējot AuCN šķīdumu, pieņemot, ka reakcijas iznākums ir 100%.

$$n = \frac{It}{zF} \quad 0,203 = \frac{0,2 \cdot t}{1 \cdot 96485}$$

$$t = 27,2 \text{ h}$$

3.2. Bioloģiskās sistēmās acetāta joni pārvēršas par etilspirtu divu pakāpju procesā:



kur ε^0 ir reducēšanās standartpotenciāls 25°C temperatūrā un pie pH = 7,00.

a. Aprēķināt ΔG_n^0 katrai no pakāpēm!

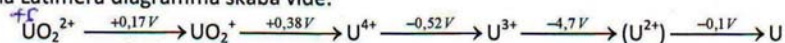
$$\Delta G_1 = -zFE = 112,1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_2 = 38,0 \text{ kJ/mol}$$

b. Aprēķināt ε^0 kopējai reakcijai, kurā acetāta joni pārvēršas par etilspirtu.

$$E_{\text{RS}} = E_{\text{ox}} + E_{\text{red}} = E_1 + E_2 = -0,448 \text{ V}$$

3.3. Dota urāna Latimēra diagramma skābā vidē:



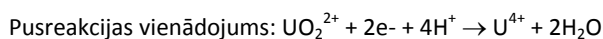
Aprēķināt pārvērtības $\text{UO}_2^{2+} \rightarrow \text{U}^{4+}$ reducēšanās potenciālu un uzrakstīt pārvērtības pusreakcijas vienādojumu jonu formā!

$$\Delta G = -zFE$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -2 \cdot F \cdot E$$

$$-1 \cdot F \cdot (E_1 + E_2) = -2 \cdot F \cdot E$$

$$E = \frac{E_1 + E_2}{2} = 0,28 \text{ V}$$



Fizikālā ķīmija (25 %)

1. uzdevums (reakciju ātrums)

Atrisināt testu, katram jautājumam ir tikai viena pareiza atbilde!

1. Ķīmiskās reakcijas ātrums ir tieši proporcionāls:
 - a. reaģējošo vielu molekulu skaitam,
 - b. temperatūrai,
 - c. **reaģējošo vielu koncentrācijai,**
 - d. reakcijas maisījuma maisīšanas ātrumam.
2. Pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstantes mērvienības ir:
 - a. **h^{-1} ,**
 - b. km/h ,
 - c. $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{h})$,
 - d. $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{h})$.
3. Palielinot reaģējošās vielas koncentrāciju divas reizes reakcijas pusperiods palielinājās divas reizes. Tas nozīmē, ka reakcijas pakāpe ir:
 - a. **nultā,**
 - b. pirmā,
 - c. otrā,
 - d. trešā.

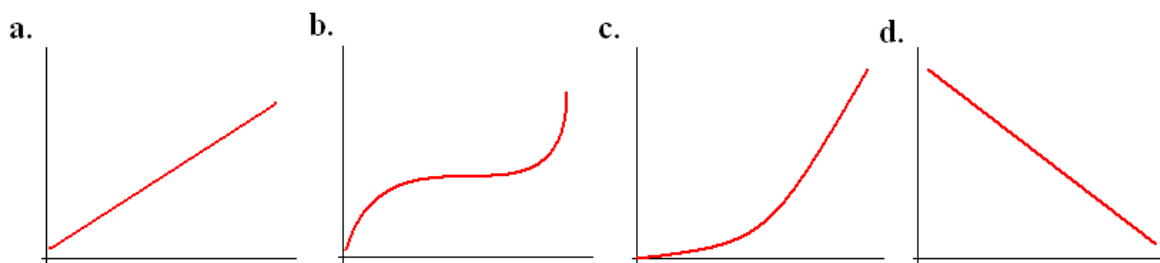
Jautājumu 4.-9. atbildēšanai nepieciešams izmantot datus, kas doti 1. tabulā. Zināms, ka elementāras reakcijas vienādojums ir $\text{A}(\text{aq}) + \text{B}(\text{aq}) \rightarrow \text{C}(\text{aq}) + \text{D}(\text{g})$. Savienojums D ir krāsains un tā absorbcijas maksimums ir pie viļņu garuma 510 nm. Vielas D molmasa ir 80 g/mol.

1. tabula

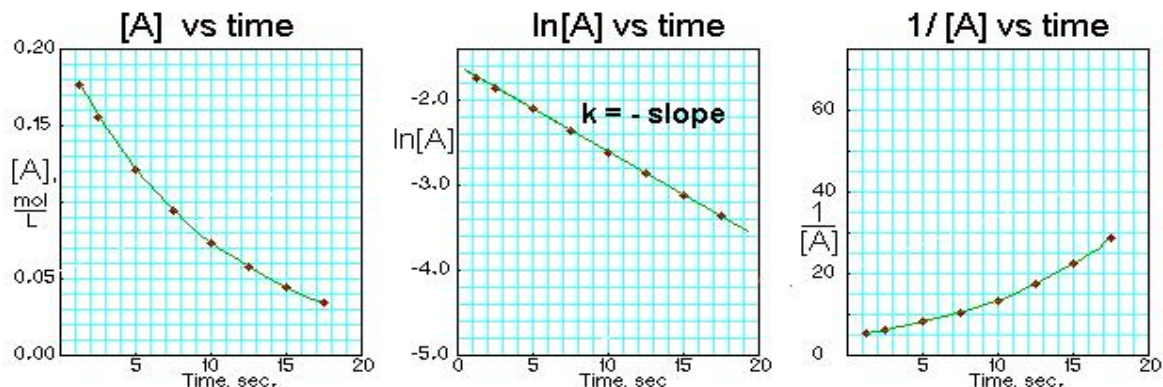
Vielas A koncentrācija, M	Vielas B koncentrācija, M	Izdalītās gāzes tilpums pirmajās 5 minūtēs, mL
0,010	0,020	6,1
0,020	0,020	12,1
0,010	0,010	6,0

4. Reakcijas kinētiskais vienādojums ir:
 - a. $v = k \cdot c_A \cdot c_B$
 - b. $v = k \cdot c_A^2$
 - c. **$v = k \cdot c_A$**
 - d. $v = k \cdot c_B$
5. Reakcijas kopējā pakāpe ir:
 - a. nultā,
 - b. **pirmā,**
 - c. otrā,
 - d. trešā.
6. Reakcijas molekularitāte ir:
 - a. nulle,
 - b. viens,
 - c. **divi, (molekulu skaits, kas piedalās reakcijā)**
 - d. trīs.

7. Reakcijas ātruma pētījumiem pamatojoties uz doto informāciju bez gazometriskās metodes var izmantot:
- fotometriju,**
 - konduktometriju, **(nekas nav dots par to vai savienojumi disociē jonos)**
 - potenciometriju,
 - rentgendifaktometriju.
8. Ja nav iespējams izmantot iepriekšējā jautājumā izvēlēto metodi, tad alternatīva metode reakcijas ātruma pētījumiem būtu:
- polarogrāfija,
 - gravimetrija, (jo samazinās masa; D- gāzveida)**
 - pH-mērījumi,
 - skābju-bāzu titrēšana (protolītometrija).
9. Reakcijas integrētā ātruma izteiksme ir:
- $c_0 - c = kt$
 - $\ln \frac{c}{c_0} = -kt$
(pirmās pakāpes reakcija)
 - $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$
 - $\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = kt$
10. Grafiks, kas parāda reakcijas ātruma atkarību no koncentrācijas otrās pakāpes reakcijai ir: **[C]**



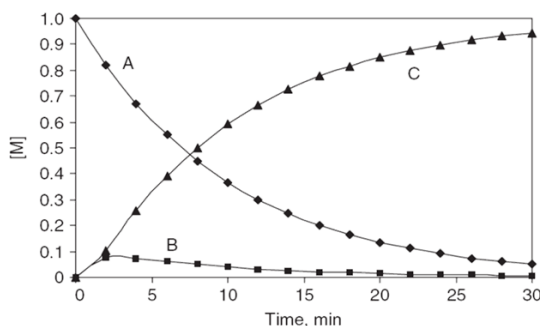
11. Students pētīja kādu ķīmisko reakciju un attēloja izreaģējušās vielas daudzumu attēlos redzamajās koordinātēs.



Reakcijas pakāpe ir:

- nultā,
 - pirmā,**
 - otrā,
 - trešā.
12. Iepriekšējā jautājumā dotās reakcijas ātruma konstante ir: **0,1 s⁻¹** (ierakstīt skaitlisko vērtību un norādīt mērvienības).

13. Attēlā zemāk parādīta vielu A, B un C koncentrāciju atkarība no laika reakcijā $A \rightarrow B \rightarrow C$. Vai šajā gadījumā var piemērot stacionāro koncentrāciju metodi?
- jā var, vielas A koncentrācijas izmaiņām
 - jā var, vielas B koncentrācijas izmaiņām**
 - jā var, vielas C koncentrācijas izmaiņām
 - nē nevar



2. uzdevums (termodinamika)

Atrisināt testu, katram jautājumam ir tikai viena pareiza atbilde!

- Dota reakcija: $2A + 3B \rightarrow C + 2D$. Reakcijas entalpiju aprēķina:
 - $\Delta H_r^0 = 2\Delta H_f^0(D) + \Delta H_f^0(C) - 2\Delta H_f^0(A) + 3\Delta H_f^0(B)$
 - $\Delta H_r^0 = -2\Delta H_f^0(D) - \Delta H_f^0(C) + 2\Delta H_f^0(A) + 3\Delta H_f^0(B)$
 - $\Delta H_r^0 = 2\Delta H_f^0(D) + \Delta H_f^0(C) - 2\Delta H_f^0(A) - 3\Delta H_f^0(B)$**
 - $\Delta H_r^0 = 2\Delta H_f^0(D) - \Delta H_f^0(C) - 2\Delta H_f^0(A) - 3\Delta H_f^0(B)$
- Termodinamiskās entropijas mērvienība ir:
 - $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$**
 - $J \cdot mol^{-1}$
 - $J \cdot mol \cdot K^{-1}$
 - $J \cdot K \cdot mol^{-1}$
- No minētajiem termodinamiskajiem lielumiem absolūtās vērtības nosakāmas:
 - entropijai**
 - Helmholca enerģijai
 - Gibsa enerģijai
 - entalpijai
- Dota reakcija: $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$. Normālos apstākļos patvaļīga tiešā reakcija. Kādā brīdī, pirms iestāties līdzsvaram, noteikts, ka tiešās reakcijas Gibsa enerģija ΔG_r ir pozitīva. Kāds ir reakcijas koeficients?
 - $Q = 1$
 - $Q > 1$**
 - pēc dotajiem datiem to noteikt nevar
 - $0 < Q < 1$
- Ideālas gāzes vidējo kinētisko enerģiju var aprēķināt:
 - $\bar{E}_k = 0,5 \cdot mv^2$**

- b) $\bar{E}_k = (3/2)kT$
 c) $\bar{E}_k = kT$
 d) $\bar{E}_k = (3kT/m)^{1/2}$
6. Ideālas gāzes moltilpums 25 °C temperatūrā standartapstākļos ir:
 a) **24,5 L**
 b) 22,4 L
 c) 21,5 L
 d) 25,7 L
7. Izohoriskā procesā sistēmas iekšējās enerģijas izmaiņa ir vienāda ar sistēmas:
 a) tilpuma izmaiņu
 b) Helmholca enerģijas izmaiņu
 c) veikto vai uz sistēmu veikto darbu
 d) **entalpijas izmaiņu**
8. Virstošā šķīdinātājā X ($\Delta H_{\text{iztv}} = 35,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{iztv}} = 104 \text{ [entropijas pamatmērvienība]}$) iegremdēts konstanta tilpuma gāzes termometrs, kura manometra rādījums 120 kPa. Pēc termālā līdzsvara iestāšanās termometrs laboratorijā uzrāda 104 kPa lielu spiedienu. Temperatūra laboratorijā ir:
 a) 18 °C
 b) 19 °C
 c) **21 °C**
 d) 23 °C
9. Uz rokām uzlejot kādu pietiekami zemu virstošu šķīdinātāju, sajūtams aukstums. Par kuru termodinamisku lielumu šādā fāžu pārejas procesā var kaut ko secināt, veicot minēto “eksperimentu”?
 a) par entropiju
 b) par siltumvadītspēju
 c) par nevienu no termodinamiskiem lielumiem nevar spriest
 d) **par entalpiju**
10. Klauziusa-Klapeirona vienādojums matemātiski saista:
 a) T un c_p
 b) p un V
 c) T un c_v
 d) **p un T**

3.uzdevums (kvantu ķīmija)

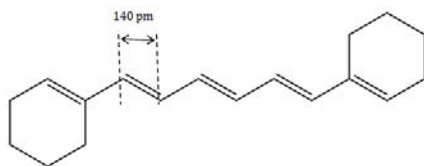
Elektronus lineārās konjugētās π elektronu sistēmās var aprakstīt ar daļiņas viendimensionālā potenciāla bedrē modeli. Šādā gadījumā konjugētās saišu sistēmas garumu L pieņem par bedres garumu. Katrā enerģijas līmenī var atrasties divi elektroni.

Līmeņa ar kvantu skaitli n enerģiju var aprēķināt pēc vienādojuma: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$ $n = 1, 2, 3, \dots$

Enerģijas starpību starp diviem blakus esošiem līmeņiem aprēķina: $\Delta E = \frac{(2n+1)h^2}{8m_e L^2}$

kur n – kvantu skaitlis līmenim ar zemāko enerģiju.

Šādā sistēmā elektronam pārejot no pamatstāvokļa uz pirmo ierosināto stāvokli, absorbēto enerģiju var aprēķināt kā enerģijas starpību starp pirmo ierosināto un pamatstāvokļa enerģiju. Attālums starp C-C atomiem šādā sistēmā ir 140 pm. Raksturojiet molekulu 1,6-di(cikloheks-1-ēn-1-il)heksa-1,3,5-triēnu, kas dots attēlā.



- Aprēķināt konjugētās sistēmas garumu!
- Cik enerģijas līmeņi ir aizpildīti pamatstāvoklī?
- Aprēķināt enerģijas starpību starp pirmo ierosināto stāvokli un pamatstāvokli!
- Noteikt gaismas viļņa garumu, kas ierosina pāreju!

Atbildes

- a. Konjugētā sistēma sastāv no 10 C atomiem, tātad kopā ir 9 saites starp tiem, tālab kopējais sistēmas garums ir:

$$L = N \cdot l_{C-C} = 9 \cdot 140 \cdot 10^{-12} m = 1260 \cdot 10^{-12} m = 1,26 nm$$

- b. Enerģiju n -tajam un $n+1$ līmenim daļiņai 1-D potenciāla bedrē varam noteikt kā:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad E_{n+1} = \frac{(n+1)^2 h^2}{8mL^2}$$

Enerģijas starpība starp $n+1$ un n -to līmeni ir:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2 h^2}{8mL^2} - \frac{n^2 h^2}{8mL^2} = \frac{(n^2 + 2n + 1)h^2}{8mL^2} - \frac{n^2 h^2}{8mL^2} = \frac{(2n+1)h^2}{8mL^2}$$

Tā kā ir 10 dubultsaites elektroni, tad aizņemti būs pirmie 5 līmeņi un pirmais ierosinātais līmenis būs sestais. Līdz ar to pārejā $5 \rightarrow 6$ $n=5$ un ievietojot sistēmas garumu un elektrona masu:

$$\Delta E = \frac{(2n+1)h^2}{8mL^2} = \frac{11 \cdot (6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s)^2}{8 \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} kg \cdot (1,26 \cdot 10^{-9} m)^2} = 4,17 \cdot 10^{-19} J$$

Zinot, ka $J = \frac{kg \cdot m^2}{s^2}$

- c. Zinot to, kā tiek saistīta pārejas enerģija un izstarotās gaismas frekvenci un viļņa garums, varam noteikt:

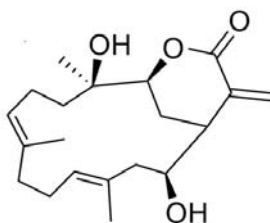
$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$
$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s \cdot 3 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1}}{4,17 \cdot 10^{-19} J} = 4,77 \cdot 10^{-7} m = 477 nm$$

Organiskā ķīmija (30%) (17pt)

Visās reakciju shēmās virs bultas norādīti reaģenti, bet zem bultas – šķīdinātājs jeb vide kādā tiek veikta reakcija. Jāpieņem, ka shēmās norādītie produkti iegūti pēc attiecīgu reakciju neitralizēšanas un tālākas produktu izdalīšanas.

1. uzdevums

Daudzu sarežģītu molekulu sintēzē tiek izmantotas plaši pazīstamas un lietotas reakcijas. Šo principu spilgti apliecina profesors Džons Makmarijs (*John McMurry*), kas visvairāk pazīstams ar lielo ieguldījumu viņa vārdā nosauktajā *McMurry* reakcijā. 1990. gadā sintezējot laktonu ($\pm$)-krasīnu (*(\pm)*-crassin), viņš izmantoja vienkāršas un uzticamas pārvērtības, lai ar augstu iznākumu iegūtu sākotnējo izejas materiālu vēlamā ($\pm$)-krasīna tālākai sintēzei.



($\pm$)-krasīns

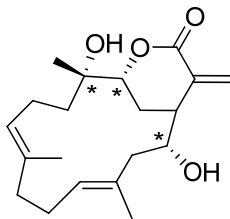
1. Ko nozīmē ($\pm$) – apzīmējums krasīna nosaukumā

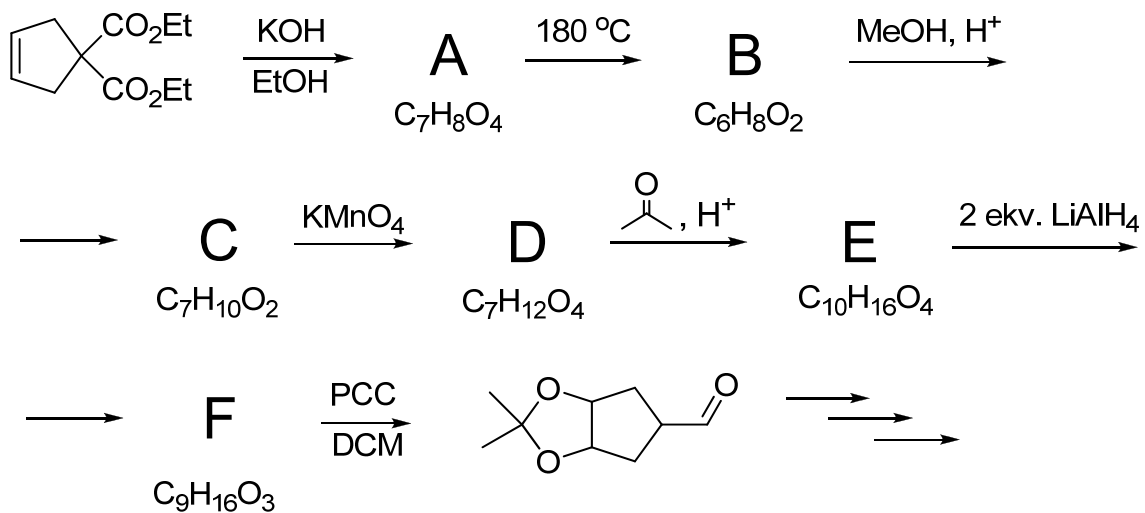
1pt abu enantiomēru racēmiskais maisījums

2. Pieņem, ka augšā uzzīmēta struktūra atbilst (+)-krasīnam. Piedāvā struktūru (-)-krasīnam.

(-)-krasīns

1.5pt (0.5pt par katru korektu stereocentru)





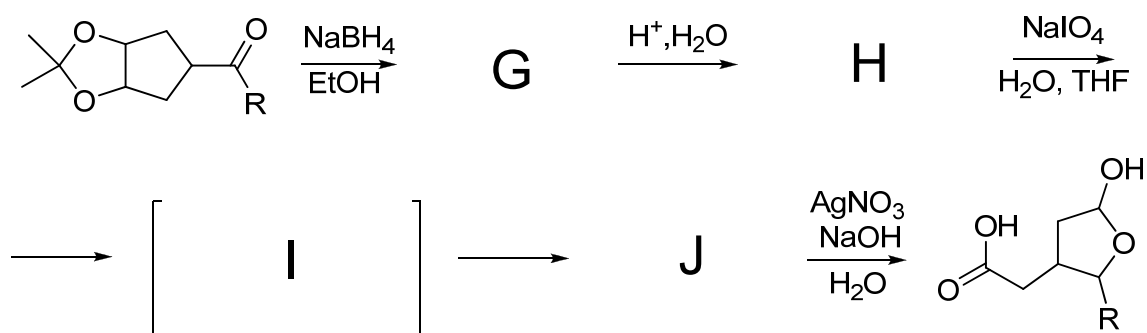
3. Attēlot produktu **A**, **B**, **C**, **D**, **E** un **F** struktūras

A 1pt	B 1pt
C 1pt	D 1pt
E 1pt	F 1pt

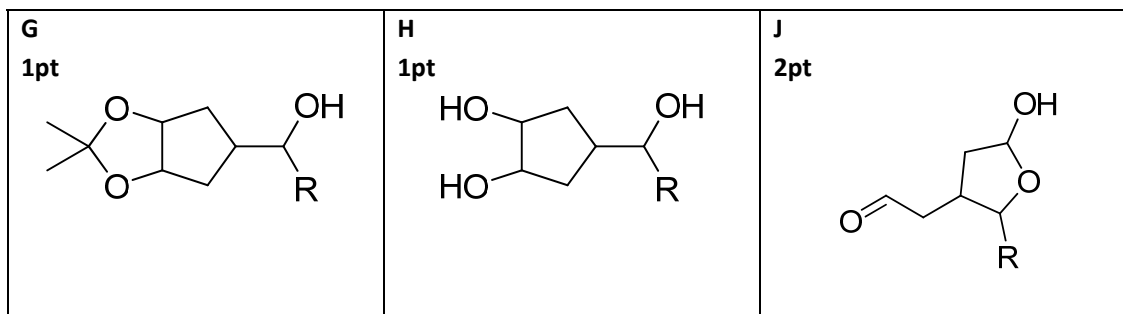
4. PCC jeb piridīnija hlorohromāts, tas ir Cr(VI) saturošs oksidējošs reāģents, kādēļ pārvērtībā no **F** neizmanto plašāk pazīstamo Džounsas (*Jones*) reāģentu (CrO₃, H₂SO₄)?

2pt oksidēšana līdz skābei un acetāla hidrolīze (0.5pt par nepilnu atbildi)

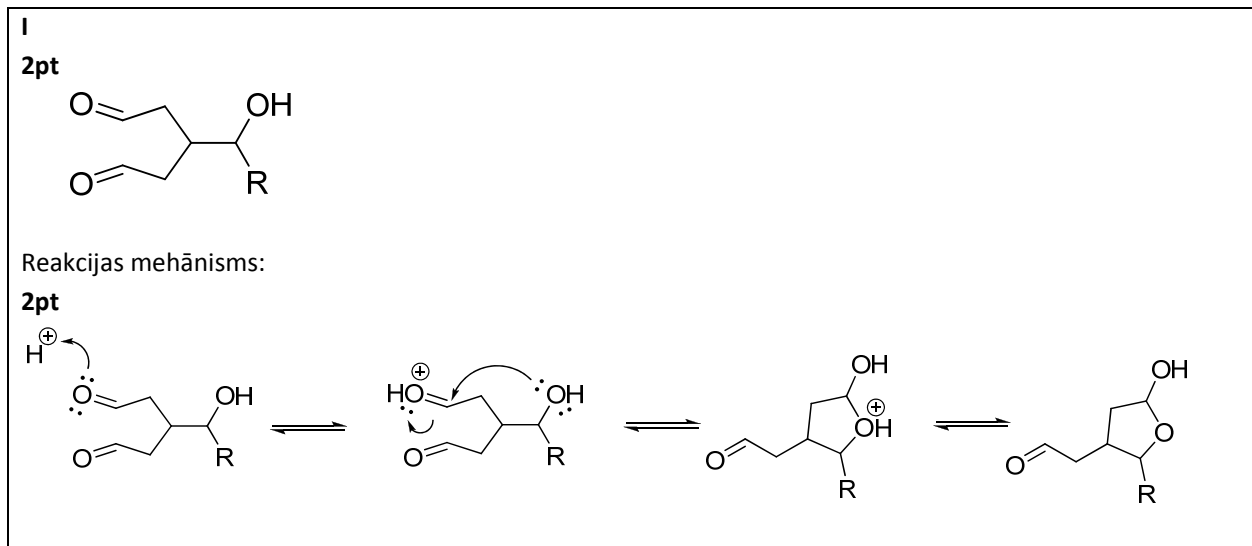
Turpmākajā sintēzē atkal tika izmantotas vairākas oksidēšanas-reducēšanas reakcijas, kas ļāva vajadzīgo skābi ar teicamu iznākumu.



5. Attēlot fragmentu **G**, **H** un **J** struktūras.



6. Starpsavienojums **I** ir nestabils, jo viegli stājas ciklizēšanās reakcijā, veidojot laktolu **J**. Attēlot nestabilā fragmenta **I** struktūru un uzrakstīt mehānismu pārvērtībai par **J**.



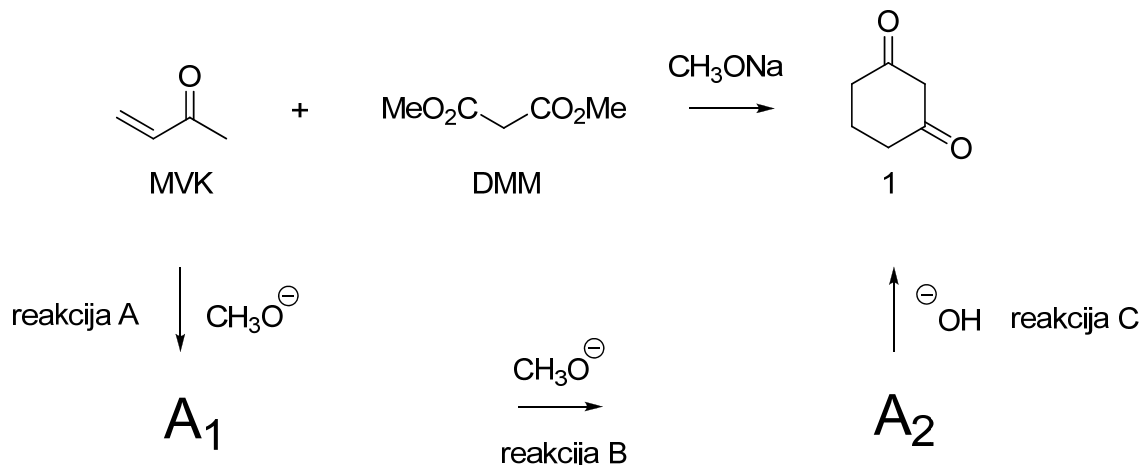
7. Reakcijas apstākļi pārvērtībai no **J** uz vajadzīgo skābi ir tādi paši kā pazīstamai aldehīdu pierādīšanas reakcijai. Kā sauc šo reakciju.

0.5pt Tolensa reakcija

2. uzdevums (20pt)

Piridīna stuktūra ir sastopama ļoti daudzos sintētiskajos, kā arī dabas produktos kuriem piemīt bioloģiska aktivitāte. Līdz ar to jaunu piridīna atvasinājumu sintēzes metožu attīstībai ir ļoti svarīga loma.

Uzdevumā apskatīta piridīna atvasinājuma sintēze balstās uz diketona 1 izmantošanu:



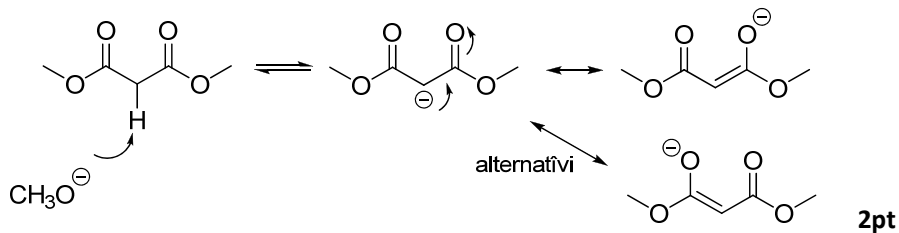
Sintēzei nepieciešamu diketonu 1 iegūst vienā reakcijā metilvinilketonam (MVK) reaģējot ar dimetilmalonātu (DMM) nātrija metoksīda klātbūtnē. Patiesībā šī reakcija sastāv no 3 vienkāršākām reakcijām kuras noris secīgi veidojoties A_1 , tad A_2 un beidzot vēlāmam diketonam 1.

1. Kāda loma ir CH_3O^- reakcijās A un B? (apvelc pareizu atbildi) **0.5pt**

šķīdinātājs nukleofils katalizators elektrofilis bāze

2. Ar ko vispirms CH_3O^- reaģē reakcijā A un kāpēc? Uzraksti reakciju.

2pt Metoksīds reaģē kā bāze ar visstiprāko skābi no maisījumā esošajiem savienojumiem. Malonāta C-H saite ir ar vismazāku pKa, jo konjugēta bāze ir rezonances efekta dēļ stabilizēta ar divām estera grupām.

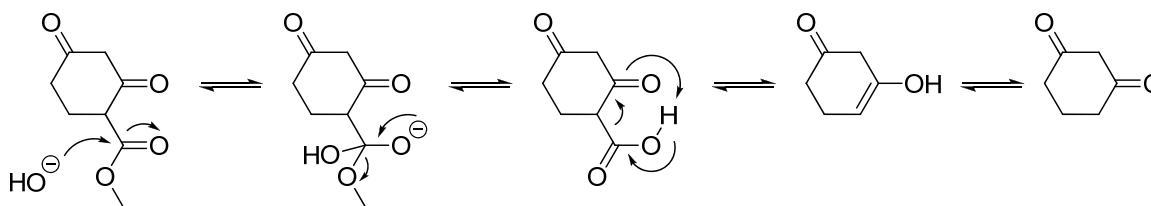


3. Kāda loma ir HO^- reakcijā C? (apvelc pareizu atbildi) **0.5pt**

šķīdinātājs nukleofils katalizators elektrofilis bāze

4. Uzraksti reakcijas C mehānismu?

2pt



5. Piedāvā reakciju A, B un C nosaukumus.

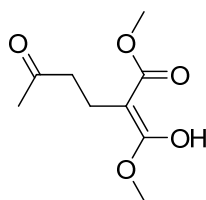
Reakcija A – konjugēta pievinošanās **1pt**

Reakcija B – acilēšana (Dikmana-tipa ciklizācija, Klaizena kondensācija) **1pt**

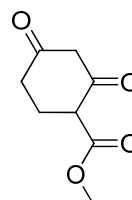
Rekcija C – dekarboksilēšana **1pt**

6. Piedāvā struktūras savienojumiem **A₁** un **A₂**.

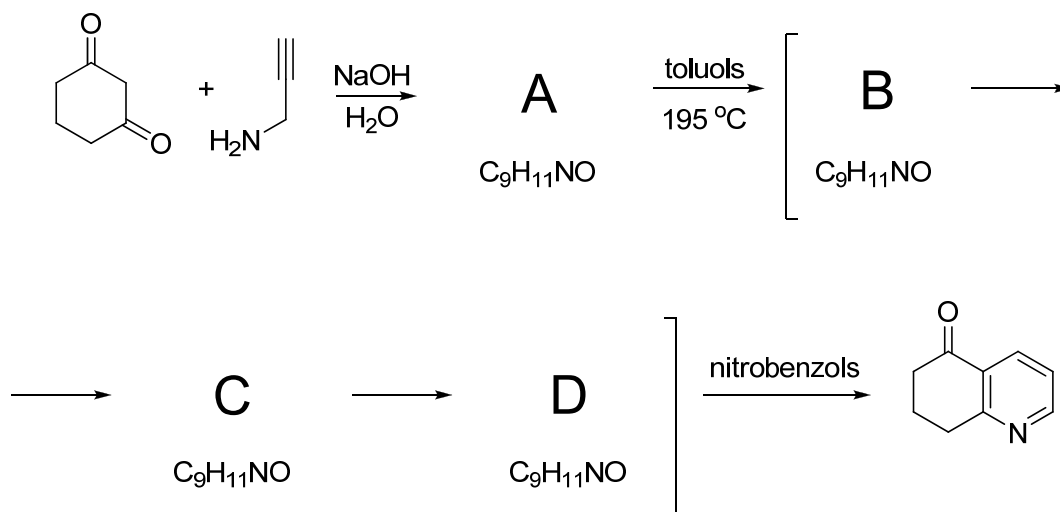
A₁ 1pt



A₂ 1pt



Mērķa piridīna atvasinājuma sintēzei izmanto diketonu **1**:



Zināms, ka:

Molekulas **A** iegūšanas reakcija ir vienkārša ēnamīna iegūšana bāziskos apstākļos;

Molekula **A**, kā arī nestabilie starpprodukti **B**, **C** un **D** ir struktūras izomēri, kuru molekulasmasas ir vienādas.

A – alkīns; **B** – allēns; **C** – konjugēts pirmējais ketimīns;

Pēdējā stadijā nitrobenzols kalpo kā maigs oksidētājs, kas, oksidējot nestabilo molekulu **D**, reakciju novirza uz aromātisko gala produktu.

Piedāvā struktūras savienojumiem **A**, **B**, **C** un **D**.

A 2pt	B 2pt
C 2pt	D 2pt

ATLASES SACENSĪBAS UZ BALTIJAS VALSTU OLIMPIĀDI

2012. gada 31.martā

Nr.p.k.	Vārds	Uzvārds	Skola	Klase	Neorganiskā ķīmija	Analītiskā ķīmija	Fizikālā ķīmija	Organiskā ķīmija	Summa
				max	15	25	25	30	95
1 .	Georgijs	Treņins	Rīgas 95.vsk.	12	14,5	22,0	23,2	21,6	81,2
2 .	Jānis	Briška	Jēkabpils Valsts ģimnāzija	12	7,3	16,4	22,0	25,8	71,4
3 .	Veronika	Saharuka	Rīgas 40.vsk.	12	10,5	16,4	22,9	13,8	63,6
4 .	Ervīns	Cauņa	Rīgas Valsts 1.ģimnāzija	11	4,5	14,4	20,0	9,2	48,0
5 .	Katrīna	Krieviņa	Rīgas Valsts 1.ģimnāzija	12	7,5	9,6	9,2	7,8	34,0
6 .	Jeļena	Timošenko	Rīgas 95.vsk.	12	7,7	11,6	7,6	2,8	29,7
7 .	Gatis	Ogle	Rīgas Valsts 1.ģimnāzija	10	6,0	6,9	7,7	4,2	24,7
8 .	Mikus	Puriņš	Rīgas Valsts 1.ģimnāzija	11	2,0	5,3	9,6	2,5	19,3
9 .	Artūrs	Šilovs	Rīgas 65.vsk.	11	2,0	7,4	7,5	2,1	18,9
10 .	Andrejs	Jakovļevs	Rīgas 92.vsk.	11	3,6	0,9	9,9	0,4	14,8
11 .	Sergejs	Blakunovs	Daugavpils Krievu licejs	10	0,7	5,3	8,8	0,0	14,8
12 .	Romāns	Lugovskojs	Olaines MTK	11	1,9	5,3	3,3	1,9	12,4
13 .	Klāvs	Ozols	Valmieras Valsts ģimnāzija	10	0,9	0,9	7,4	2,9	12,2
14 .	Pēteris	Melbārdis	Valmieras Pārgaujas ģimnāzija	11	2,5	4,0	5,1	0,0	11,6
15 .	Elvis	Rubīns	Pļaviņu novada ģimnāzija	11	0,5	3,1	5,7	2,0	11,3
16 .	Violeta	Žukova	Daugavpils Krievu licejs	10	2,5	1,5	5,5	0,0	9,5

Lēmums : Baltijas valstu olimpiādē piedalās 7 (septiņus) labākos rezultātus uzrādījušie skolēni.