

52nd IChO 2020

International Chemistry Olympiad

Istanbul, Turkey

ATLASES KONTROLDARBS

Tel.Nr _____

1	2	3	4	5	6	7	8

tabula labotājiem

09.07.2020.

Fizikālās konstantes un vienādojumi

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

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

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

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

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

Faradeja konstante, $F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

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

Standarta spiediens, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

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

Nulle Celsija skalā, 273.15 K

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

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

$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$

$1 \text{ amu} = 1.66053904 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Elektrona lādiņš: $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Ideālas gāzes vienādojums: $PV = nRT$

Entalpija: $H = U + PV$

Gibsa brīvā enerģija: $G = H - TS$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^0$$

Entropijas izmaiņa:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}, \text{ kur } q_{\text{rev}} \text{ ir apgriezeniska procesa siltuma daudzums}$$

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

Nernsta vienādojums: $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$

Fotona enerģija: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Integrated rate law

Nulltās pakāpes: $[A] = [A]_0 - kt$

Pirmās pakāpes: $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$

Otrās pakāpes: $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

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

Kalibrācijas taisnes vienādojums: $y = mx + n$

Standartnovirze:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{x=1}^N (x_1 - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

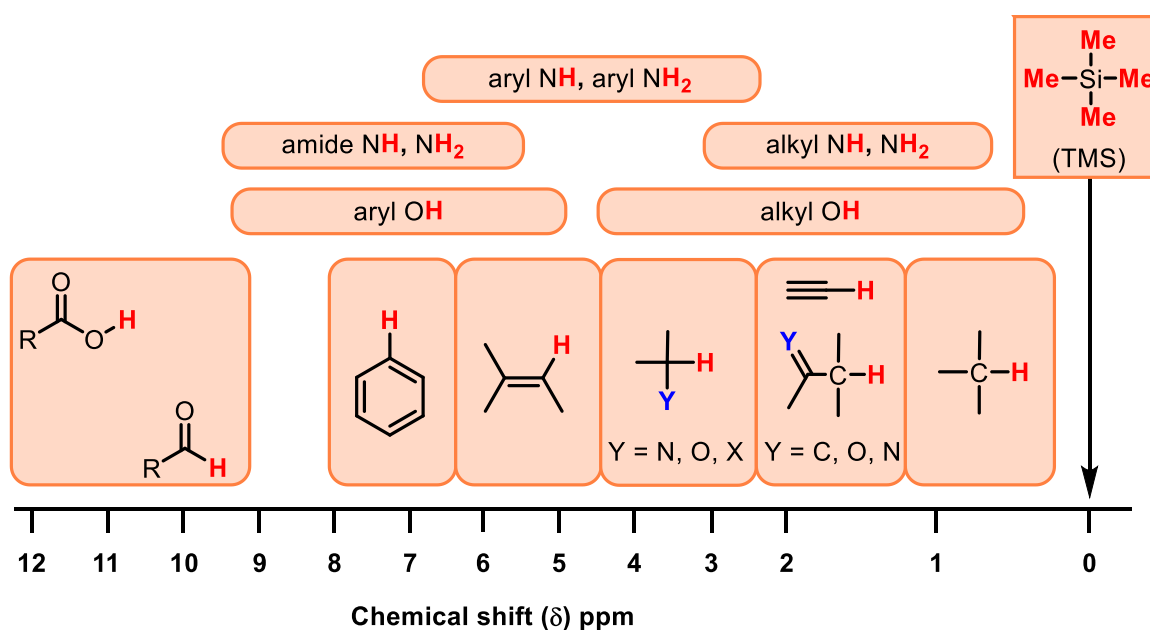
Lambēra-Bēra vienādojums: $A = \epsilon lc$

Elementu periodiskā tabula

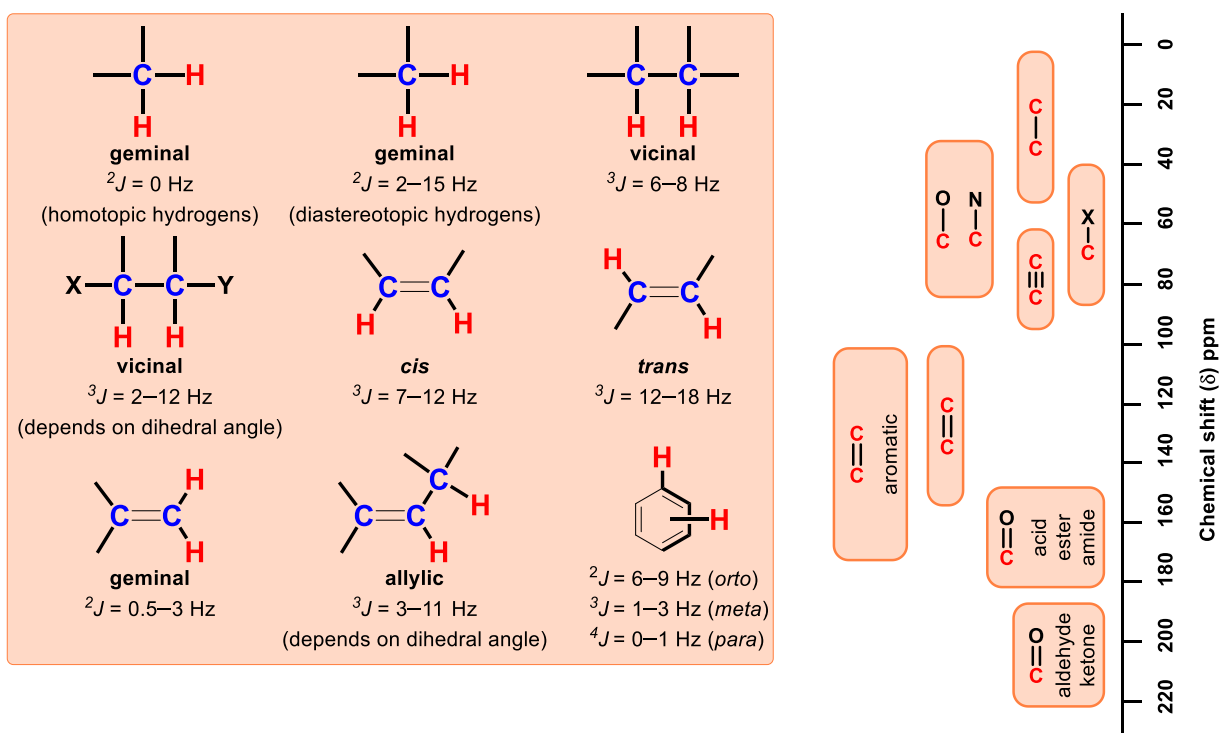
1																	18
1 H 1.008	2 He 4.003	atomic number Symbol atomic weight															
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

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

¹H KMR Ķīmiskās nobīdes



Tipiskas šķelšanās konstantes un ^{13}C KMR ķīmiskās nobīdes



IS Absorbcijas frekvenču tabula

Functional Group	Type of Vibration	Absorption Frequency Region (cm^{-1})	Intensity
Alcohol			
O-H	(stretch, H-bonded)	3600-3200	strong, broad
	(stretch, free)	3700-3500	strong, sharp
C-O	(stretch)	1150-1050	strong
Alkane			
C-H	stretch	3000-2850	strong
	bending	1480-1350	variable
Alkene			
=C-H	stretch	3100-3010	medium
	bending	1000-675	strong
C=C	stretch	1680-1620	variable
Alkyl Halide			
C-F	stretch	1400-1000	strong
C-Cl	stretch	800-600	strong
C-Br	stretch	600-500	strong
C-I	stretch	500	strong
Alkyne			
C-H	stretch	3300	strong, sharp
C $\equiv$ C	stretch	2260-2100	variable, not present in symmetrical alkynes
Amine			
N-H	stretch	3500-3300	medium (primary amines have two bands;

			secondary have one band, often very weak)
C–N	stretch	1360–1080	medium-weak
N–H	bending	1600	medium
Aromatic			
C–H	stretch	3100–3000	medium
C=C	stretch	1600–1400	medium-weak, multiple bands
Carbonyl			
C=O	stretch	1820–1670	strong
Acid			
C=O	stretch	1725–1700	strong
O–H	stretch	3300–2500	strong, very broad
C–O	stretch	1320–1210	strong
Aldehyde			
C=O	stretch	1740–1720	strong
C–H	stretch	2850–2820 & 2750–2720	medium, two peaks
Amide			
C=O	stretch	1690–1640	strong
N–H	stretch	3500–3100	unsubstituted have two bands
	bending	1640–1550	
Anhydride			
C=O	stretch	1830–1800 & 1775–1740	two bands
Ester			
C=O	stretch	1750–1735	strong
C–O	stretch	1300–1000	two bands or more
Ketone			
acyclic	stretch	1725–1705	strong
cyclic	stretch	3-membered - 1850	strong
	stretch	4-membered - 1780	strong
	stretch	5-membered - 1745	strong
	stretch	6-membered - 1715	strong
	stretch	7-membered - 1705	strong
α,β-unsaturated	stretch	1685–1665	strong
conjugation moves absorptions to lower wavenumbers			
aryl ketone	stretch	1700–1680	strong
Ether			
C–O	stretch	1300–1000 (1150–1070)	strong
Nitrile			
C≡N	Stretch	2260–2210	medium
Nitro			
N–O	stretch	1560–1515 & 1385–1345	strong, two bands

Noteikumi:

- Jūs varat sākt rakstīt, kad tiek dota Start komanda.
- Teorētiskās daļas risināšanai atvēlētas 5 astronomiskās stundas.
- Uzdevumu risināšanas laikā komunicēt dalībnieku starpā aizliegts.
- Uzdevumu buklets sastāv no 8 uzdevumiem, kurus var risināt jebkādā secībā.
- Melnrakstam izmantojiet lapu otras puses, melnraksti netiks vērtēti.
- Visiem aprēķinu jautājumiem norādiet ne tikai atbildes, bet arī risināšanas gaitu.
- Vairāku izvēļu jautājumos: ja vēlaties nomainīt atbildi, aizpildiet atbilžu kastītes pilnībā un tad izveidojiet jaunu, tukšu atbilžu kastīti blakus.
- Ja nepieciešams iziet uz tualeti, pacelt roku.
- Eksāmena vadītājs paziņos, kad būs palikušas 30 minūtes līdz Stop komandai.

1. uzdevums – Nezināmais akmens (14%)

1. uzdevums (14%)	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Summa
	Punkti	5	10	2	9	2	10	14	4	5	7	68
	Rezultāts											

Mazais Jānītis pagrabā atrada akmeni. Veicot rentgendifrakciju, mazais Jānītis atklāja, ka tam piemīt špineļa tipa struktūra XZ_2O_4 , lai noteiktu tā sastāvu, mazais Jānītis izšķīdināja akmeni koncentrētā slāpekļskābē un elektrolizēja 3 stundas un 21 minūtes ar 0.8 ampēriem strāvas. Elektrolīzes gaitā pēc izgulsnējās 2.02 gramu kāda metāla un izdalījās 784 mililitri gāzu (n.a). Atlikušajam šķīdumam mazais Jānītis pievienoja NaOH līdz pH 5-6 un pēc tam 8.56 gramus kāda reaģenta nātrija sāls, līdz pārstāja veidoties nogulsnes, iegūstot 10.23 gramus sarkanbrūnu nogulšņu.

Šis reaģents ir īpašs ar to, ka skābā vidē ^{13}C magnētiskās rezonanses spektrā uzrāda 3 signālus, bet tikai vienu bāziskā vidē, kā arī sadedzinot 1.02 gramus šī savienojuma (skābes formā), ieguva 806 ml CO_2 (n.a.) un 0.108 g H_2O .

1. Kādu reaģentu izmantoja mazais Jānītis? Ar ko izskaidrojama atšķirība spektru signālu skaitā?

2. Kādi elementi ir akmens sastāvā?

3. Šis savienojums veido primitīvu kubisku elementāršūnu, kas satur 4 pilnas molekulas un tās garums ir 6.87 angstrēmi, nosakiet vielas blīvumu! (Ja neizdevās noteikt vielas sastāvu, pieņemiet, ka tās molmasa ir 34.9 g/mol)

Ir iespējams noteikt špineļa veidu pēc kristāliskā lauka stabilizācijas enerģijām - attiecīgi XZ_2O_4 , struktūras špinelis var būt parastais - $X^T Z^O Z^O O_4$ vai inverss spinelis - $X^O Z^T Z^O O_4$; kur, O un T apzīmē oktaedriskos un tetraedriskos tukšumus, attiecīgi. Visos gadījumos izdevīgāki augsta spina kompleksi.

4. Ja iespējams, uzzīmējiet d orbitāļu diagrammas X^{4+} un Z^{2+} katjoniem un nosakiet špineļa tipu.

5. Nosakiet parauga magnētisko uzņēmību X^{4+} , μ_{eff} ja $\mu_{\text{eff}} = k \cdot \mu_{\text{spin}}$, kur k ir korekcijas faktors ar vērtību 0.894 J/T un $\mu_{\text{spin}} = (n(n+1))^{1/2}$ kur n ir nesapāroto elektronu skaits.

Mazais Jānītis nolēma darīt labu no nejauši atrastā akmens, par laimi, viņš zināja, ka daži metāla X kompleksi uzrāda pretvēža aktivitāti. Mazais Jānītis nolēma uzsintezēt dažus šos kompleksus.

Pirmie un visvienkāršākie kompleksi ir iegūti, apstrādājot XCl_3 ar amonjaku.

6. Uzzīmējiet un nosauciet ar **pilno nosaukumu** pēc IUPAC savienojumus, kur
- pievienojas 3 amonjaka molekulas
 - pievienojas 4 amonjaka molekulas, vienai aizvietojo hloru

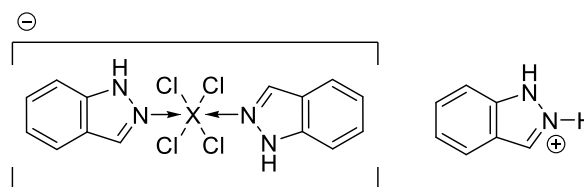
a)

b)

7. Cits komplekss ir $[X(\text{azpy})_2Cl_2]$, kur azpy = 2-fenilazopiridīns. Uzzīmējiet visus tā izomērus, 2-fenilazopiridīna fragmentu varat saīsināt kā $A \frown B$, apvelciet enantiomēru pārus, ja tādi ir.

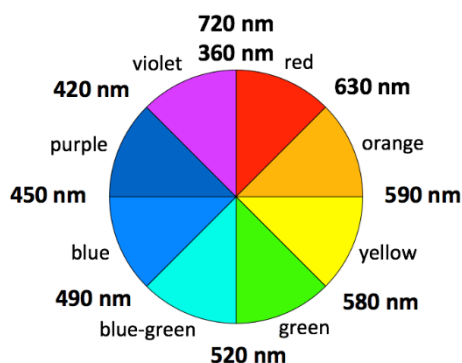
Viens no viscerīgākajiem kandidātiem ir KP1019 (attēlā pa labi):

8. Zinot, ka X-Cl saite ir stiprāka par X-N saiti, attēlojiet KP1019 kompleksa d-



orbitāļu šķelšanās diagrammu. Vai tas būs paramagnētisks vai diamagnētisks?

9. Ievērojam, ka ir arī $[X(bpy)_3]Cl_2$ komplekss, kurš neuzrāda pretvēža aktivitāti, drīzāk ir viegli toksisks, bet vismaz ir skaistā krāsā. Nosakiet savienojuma krāsu, ja elektronu ierosināšanai nepieciešami 420 kJ/mol.



Ļoti nozīmīgs ir komplekss, kuru agrāk izmantoja kā katalizatoru organiskajā sintēzē, bet mūsdienās to ir aizstājuši efektīvāki analogi. Šo savienojumu iegūst no $X(PPh_3)_3Cl_2$ fenildiazometāna un tricikloheksilfosfīna vienā reaktora (one-pot) sintēzē.

Iegūtajam produktam var novērot vienu singletu ^{31}P KMR spektrā, ^{13}C spektrā var novērot vienu signālu pie 234.2 ppm, vairākus signālus intervālā 129.4-133.3 ppm, vienu signālu pie 143.5 ppm, vairākus signālus 33.5-51.4 ppm intervālā, 1H KMR spektrā var novērot 1.37-1.65 (m, 66H) 5.83 (s, 1H), 7.20–7.32 (m, 5H)

10. Pēc KMR datiem nosakiet savienojuma struktūru un uzzīmējiet to.

2. uzdevums – Vienkārša kinētika (11%)

2. uzdevums (11%)	Jautājums	1	2	3	4	5	Summa
	Punkti	3	6	3	3	3	18
	Rezultāts						

1. Dota pirmās pakāpes reakcija ar pussabrukšanas periodu 13 stundas, **nosakiet** pēc cik ilga laika no reakcijas sākuma palicis 13% no sākotnējās izejvielas.

2. Izmantojot doto tabulu, **nosakiet** reakcijas pakāpes attiecībā pret vielām A un B, kā arī reakcijas ātruma konstanti.

[A] sākotnēji / M	[B] sākotnēji / M	Sākotnējais ātrums / $\text{mmol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$
0.045	0.300	1.09
0.090	0.300	2.15
0.090	0.150	1.11

3. Zināms, ka 2. punktā dotie dati ir uzņemti pie 25 °C, kā arī noteikts, ka pie 42 °C sākotnējais ātrums ir divreiz lielāks pie tām pašām sākotnējām koncentrācijām.

Izrēķiniet aktivācijas enerģiju šai reakcijai.

4. Kādai citai reakcijai tika noteikta sekojoša reakcijas ātruma izteiksme: $r=k[C]^2[D]$.

Reakcija pēc tam tika veikta pie diviem dažādiem apstākļiem

- $[C]=0.1\text{M}$, $[D]=0.2\text{M}$, $T=460\text{ °C}$
- $[C]=0.05\text{M}$, $[D]=0.1\text{M}$, $T=600\text{ °C}$

Tika noteikts, ka reakcijas sākotnējais ātrums bija nemainīgs, **nosakiet** reakcijas aktivācijas enerģiju.

Kāda viela E sadalās par 3 citām vielām ar dažādām ātruma konstantēm:

- E sadalās par F_1 ar ātruma konstanti $k_1=7.0 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$
- E sadalās par F_2 ar ātruma konstanti $k_2=4.1 \cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$
- E sadalās par F_3 ar ātruma konstanti $k_3=5.7 \cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$

5. **Nosakiet** procentuālo iznākumu vielai F_1 , ja E sadalījās pilnībā.

3. uzdevums – Ūdeņradis no urāna (13%)

3. uzdevums (13%)	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	8	Summa
	Punkti	5	3	10	9	2	5	2	14	50
	Rezultāts									

Urāns veido stehiometrisku hidrīdu UH_3 , brūni pelēku vai brūni melnu piroforu pulveri vai viegli drūpošu cietu vielu. Tas var tikt izmantots ūdeņraža izotopu atdalīšanai, urāna metāliska urāna pulvera ieguvei un kā reducētājs.

1. Piedāvājiēt vienādotus reakciju vienādojumus urāna hidrīda reakcijai ar sālsskābi, bromu, diborānu, ūdeni un skābekli, ja zināms, ka reakcijas produktiem reakcijās ar diborānu, bromu un ūdeni, urāns ir oksidēts līdz vienai tai pašai oksidācijas pakāpei, savukārt ar skābekli tas veido jaukto oksīdu, kur abas tā oksidācijas pakāpēs ir augstākas kā pārējos savienojumos.

Sildot, UH_3 sadalās elementārās vielās. Ūdeņraža spiedienu virs urāna un UH_3 maisījuma atkarībā no temperatūras izsaka

vienādojums:

$$\ln p_{\text{H}_2} = 69.32 - \frac{14.64 \cdot 10^3}{T} - 5.65 \ln T,$$

Kur p ir spiediens paskālos, bet T - temperatūra kelvinos.

2. Aprēķiniet līdzsvara konstanti un Gibbsa enerģiju reakcijai $2\text{UH}_{3(c)} \rightleftharpoons 2\text{U}_{(c)} + 3\text{H}_{2(g)}$, 500 K temperatūrā.

Vibrāciju enerģijas ir kvantizētas un mēs varam izmantot harmoniskā oscilatora modeli svārstību tuvinātai aprakstīšanai. Vibrācijas enerģiju var aprēķināt pēc formulas:

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu$$

kur $v = 0, 1, 2, \dots$ ir vibrāciju kvantu skaitlis un ν ir frekvence, ko var noteikt pēc svārstību konstantes k un reducētās masas μ :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)}$$

,kur m_1 un m_2 ir attiecīgi pirmā un otrā atoma masas.

Nulles punkta vibrāciju enerģijai ir liels ieguldījums kinētiskā izotopa efektā. Ja mēs pieņemam, ka pārejas stāvoklī saite ir pilnībā sagrauta un tikai zemākais vibrācijas enerģiju stāvoklis ir “apdzīvots”, tad aktivācijas enerģijai ir tāda pati skaitliskā vērtība kā nulles punkta vibrāciju enerģijām.

3. Aprēķiniet attiecīgos viļņu skaitļus cm^{-1} saitēm U–H un U–D, kā arī ātruma konstanšu attiecību $k(\text{U–H})/k(\text{U–D})$ saites U–H/D pārraušanai 500 K, ņemot vērā tikai nullto vibrācijas enerģiju starpību, svārstību konstantes vērtība ir 41.6 kg/s^2 . Pieņemiet, ka tiek izmantots tikai U^{238} izotops.

Urāna deiterīdam UD_3 piemīt arī atšķirīgas termodinamiskās īpašības, kas ļauj izmantot urānu ūdeņraža izotopu atdalīšanā. Sadalīšanās koeficients:

$$S = \frac{(n_D / n_H)_{\text{газ}}}{(n_D / n_H)_{\text{тв.}}} = 1.33 \quad , \text{kur } n_D \text{ and } n_H - \text{deitērija un protija vielu daudzumi dotajā fāzē.}$$

-
4. Traukā, kura tilpums ir 50 ml un tajā atrodas ciets urāns, 1 atm un 298 K ievadīja ūdeņradi, kurā ir vienāds protija un deitērija daudzums, Pēc uzsildīšanas līdz 500 K un līdzsvara iestāšanās, cietā fāze sastāvēja no U un $\text{UH}_{1.8}\text{D}_{1.2}$, savukārt gāzveida - H_2 , HD un D_2 . Aprēķiniet moldaļas vielām gāzveida fāzē. Līdzsvara konstante reakcijai $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ 500 K temperatūrā ir 3.12.

Urānu var izmantot izotopu atdalīšanai, bet ir arī iespējams atdalīt urāna izotopus. Vairāk kā 99.99% Urāna sastāv no diviem izotopiem U^{235} un U^{238} .

5. Zinot, ka attiecīgo izotopu masa ir 235.03 amu un 238.06 amu un urāna molmasa ir 238.03, nosakiet cik % tīra urāna parauga sastāda U^{235} ?

Mazais Jānītis vēlējās iegūt vairāk tīra U^{235} (zinātniskiem mērķiem, protams), tādēļ nolēma veikt urāna bagātināšanu. Viņš nespēja atļauties gāzu centrifūgu un veica atdalīšanu pēc gāzu difūzijas, kas balstās uz to, ka gāzēm ar atšķirīgu molmasu ir vienāda kinētiskā enerģija, bet dažādi ātrumi.

$$KE = \frac{1}{2} \frac{M_A}{N_A} v_{\text{rms,A}}^2 = \frac{1}{2} \frac{M_B}{N_A} v_{\text{rms,B}}^2$$

Mazais Jānītis ieguva gaistošu urāna savienojumu, apstrādājot urānu ar gāzveida fluoru, kas, galvenokārt sastāv no 1 izotopa F^{19} , $m=19.00$ amu un šo savienojumu laida caur vairākām sekojošām puscaurlaidīgām membrānām.

6. Cik reizes jāatkārto efūzijas process, lai iegūtu vismaz 99,9% tīru savienojumu ar U^{235} izotopu?

Mazajam Jānītis nebija attiecīgās licences kā arī speciālās apmācības darbībām ar bagātinātu urānu (kā to nosaka LR likumdošana). Viņš nojauta, ka vietējās varas iestādes varētu sākt interesēties par viņa aktivitātēm, tādēļ izdomāja veidu, kā to noslēpt. Viņš nolēma, ka laba ideja būtu visu urānu (kas viņam bija fluorīda veidā) šķīdināt vannā. Urāna (VI) fluorīdam reaģējot ar ūdeni veidojas uranilfluorīds, kas ļoti labi šķīst ūdenī (pilnībā disociē).

7. Kāds būs pH vannā, ja mazais Jānītis tajā ievietos UF_6 , pieņemot, ka pH izmaiņas ir atkarīgas tikai no HF un F^- pēc stehiometrijas? ($pK_{a_{HF}} = 3.2$)

Šāds pH aprēķins tomēr neņem vērā svarīgu aspektu. Uranil katjons hidratējas veidojot $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, kas ir vāja skābe ($\text{pK}_a = 4.2$)

8. Kāds būs pH vannā, ja mazais Jānītis tajā ievietos UF_6 , ņemot vērā gan uranil, gan fluorīdjona hidrolīzi, ja 50 litru vannā ievieto 500 gramus UF_6 ?

4. uzdevums – Potenciālu medības (13%)

4. uzdevums (13%)	Jautājums	1	2	3	4	5	6	Summa
	Punkti	1	6	2	1	4	3	17
	Rezultāts							

Zināms, ka šķīduma pH vērtības dažkārt ļoti ietekmē oksidēšanās/reducēšanās potenciālus. Piemēram šāds process ir permanganātjonu reducēšanās par mangāna(II) joniem.

1. Uzrakstiet atbilstošās pusreakcijas vienādojumu. Zināms, ka šīs reakcijas reducēšanās standartpotenciāls ir $E^0 = 1,51 \text{ V}$.

2. Aprēķināt, kāds ir maksimālais pH, pie kura permanganātjoni spēj oksidēt halogenīdjonus (standartapstākļos)

a) Cl^- , b) Br^- , c) I^-

par halogēniem, ja zināmi šādi reducēšanās standartpotenciāli:



<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%; padding: 5px;">a) pH = _____</td> <td style="width: 33%; padding: 5px;">b) pH = _____</td> <td style="width: 33%; padding: 5px;">c) pH = _____</td> </tr> </table>	a) pH = _____	b) pH = _____	c) pH = _____
a) pH = _____	b) pH = _____	c) pH = _____	

3. Viena no hlora iegūšanas metodēm laboratorijas (mājas) apstākļos ir sālsskābes reakcija ar kālija dihromāta šķīdumu. Uzrakstīt reakcijas molekulāro vienādojumu un izlikt koeficientus.

4. Īsi paskaidrot, kādēļ iepriekšējā jautājumā minētā reakcija ir iespējama, ņemot vērā, ka dihromātjonu reducēšanās standartpotenciāls $E^0 = 1,33 \text{ V}$ (hlorīdjonu oksidēšanās potenciāls dots iepriekš).

Oksidēšanās-reducēšanās reakcijas plaši tiek pielietotas arī analītiskajā ķīmijā. Piemēram, Mazais Jānītis potenciometriski ar AgNO_3 šķīdumu titrēja maisījumu (šķīdumu), kas saturēja $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ un NaI . Titrēšanā izmantotā AgNO_3 šķīduma koncentrācija bija $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$. Kā indikatorelektrods tika izmantots sudraba elektrods. Pirmais ekvivalences punkts tika sasniegts, kad bija patērēti $10,0 \text{ cm}^3$ titranta, bet otrais ekvivalences punkts tika sasniegts, kad kopā bija izlietoti $20,0 \text{ cm}^3$ titranta.

5. Aprēķināt sudraba elektroda potenciālu katrā no ekvivalences punktiem. Zināms, ka $K_{\text{sp}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10^{-11}$ un $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 10^{-18}$, un $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,799 \text{ V}$.

E (pirmajā ekvivalences punktā) =	E (otrajā ekvivalences punktā) =

Elektroķīmiskās analīzes metodes var izmantot arī analītiskajā ķīmijā koncentrācijas noteikšanai. Viens no risinājumiem ir koncentrācijas noteikšanai izmantot kalibrēšanas grafiku, bet tā konstruēšanai ir nepieciešams pagatavot standartšķīdumu sēriju, kur standartšķīdumi pagatavoti maksimāli līdzīgi analizējamajam paraugam. Tomēr ne vienmēr izdodas pagatavot šādus standartšķīdumus, jo nav zināmi kādi piemaisījumi vēl ir analizējamajā paraugā. Šādā gadījumā izmanto standartpiedevu metodi saskaņā ar kuru paraugam pievieno zināmu daudzumu (koncentrāciju) nosakāmās vielas. Šādā gadījumā izpildās sakarība, ka:

$$[A] / ([A] + [B]) = S_A / S_{A+B}$$

,kur $[A]$ – nosakāmās vielas koncentrācija paraugā, $[B]$ – pievienotās vielas koncentrācija paraugā ņemot vērā atšķaidīšanos, S_A – analītiskais signāls no analizējamā parauga, S_{A+B} – analītiskais signāls no analizējamā parauga ar standartvielas piedevu.

Lai noteiktu Ca^{2+} jonu koncentrāciju šķīdumā izmantoja jonoselektīvo elektrodu (elektroda potenciāls ir izsakāms kā $E = E^0 - 0,059 \cdot \lg[\text{Ca}^{2+}]$), kuram kā salīdzināšanas elektrods pieslēgts piesātināts kalomela elektrods (SCE). Analizējot 50,0 mL ūdens parauga galvaniskā elementa EDS rādījums bija 256,7 mV, bet pēc 1,00 mL 0,050 M CaCl_2 šķīduma pievienošanas paraugam rādījuma vērtība samazinājās līdz 244,1 mV.

6. Pieņemiet, ka jonoselektīvā elektroda rādījumu neietekmē Zn^{2+} u.c. joni, kas iespējams, bija ūdens paraugā, un aprēķiniet Ca^{2+} jonu koncentrāciju analizējamajā ūdens paraugā.

5. uzdevums – Fotometrija (12%)

5. uzdevums (12%)	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Summa
	Punkti	2	2	2	1	2	2	4	2	2	0,5	0,5	3	23
	Rezultāts													

UV vai redzamās gaismas spektrometrija bieži tiek izmantota, lai noteiktu savienojumu koncentrācijas šķīdumos. Spektrometrijā tiek mērīta gaismas absorbcija šķīdumā pie noteikta viļņu garuma redzamās vai UV gaismas. Bugēra-Lemberta-Bēra likums nosaka, ka gaismas absorbcija ir tieši proporcionāla analizējamā savienojuma molārajai koncentrācijai, t.i.,

$A = \varepsilon \cdot b \cdot c$, kur ε - molārais absorbcijas koeficients [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$] un b – kivetes biezums [cm], $A = \lg(I_0/I)$, kur I_0 – uz paraugu krītošās gaismas intensitāte, I – caur paraugu izgājušās gaismas intensitāte.

Kā jebkurai analīzes metodei, arī fotometrijai ir savas lietojamības robežas, kas izpaužas kā lielākā un mazākā savienojuma koncentrācija, ko ar šo metodi var noteikt. Piemēram, lai noteiktu dzelzs(II) jonus tiek pievienots fenantrolīns (ferroīns), kas ar dzelzs(II) joniem veido košas krāsas komplekso savienojumu, kura absorbcijas maksimums ir $\lambda = 512$ nm un $\varepsilon(512) = 10500 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

1. Aprēķināt mazāko ferroīna koncentrāciju, kuru var noteikt ar spektrometrijas metodi, ja izmanto 1 cm kiveti un mērījumus veic ar 512 nm gaismu. Lai varētu veikt mērījumus, ir jābūt vismaz 2% atšķirībai starp krītošo un cauri izgājušo gaismu.

2. Aprēķināt lielāko ferroīna koncentrāciju, kuru var noteikt ar spektrometrijas metodi, ja izmanto 1 cm kiveti un mērījumus veic ar 512 nm gaismu. Lai varētu veikt mērījumus, vismaz 2% gaismas ir jānokļūst detektorā.

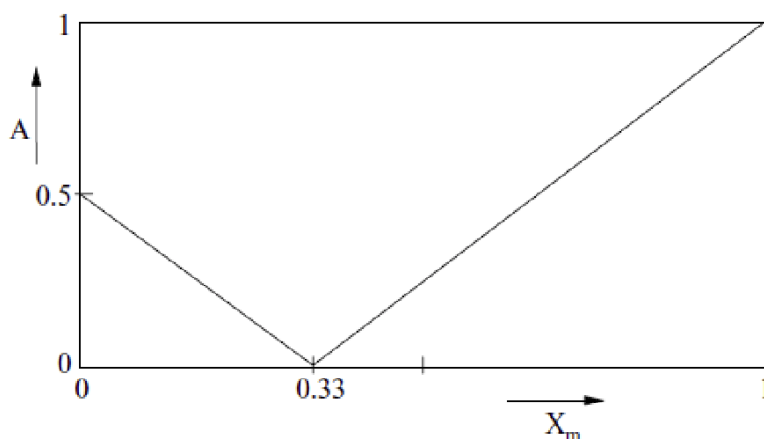
Spektrometriju var izmantot, piemēram, komplekso savienojumu ML_n sastāva noteikšanai pēc Džoba metodes, pagatavojot šķīdumu sēriju, kurā tiek nodrošināta konstanta

kompleksveidotāja M un ligandu L kopējā (summārā) koncentrācija, bet tiek mainīta koncentrāciju attiecība.

Analizējot kāda kompleksā savienojuma veidošanos tika konstruēts grafiks attēlojot šķīduma absorbciju atkarībā no kompleksveidotāja mola daļas šķīdumā. Kompleksveidotāja mola daļu aprēķina kā:

$$X_M = C_M / (C_M + C_L)$$

Ieguva šādu grafiku:



3. Nosakiet kompleksā savienojuma formulu, parādiet spriedumu/aprēķinu gaitu.

n =

4. Norādiet (atzīmējot ar X), kurš no komponentiem absorbē gaismu gadījumā ...

	M	L	ML _n
a) ja $X_M = 0$			
b) ja $X_M = 1$			

5. Aprēķiniet M un L molāro absorbcijas koeficientu attiecību:

$\epsilon(M) / \epsilon(L) =$ _____

6. Aprēķiniet cik % no krītošās gaismas iziet cauri šķīdumam gadījumos, ja

$$x_M = 0 \text{ un } x_M = 1.$$

$x_M=0$	$x_M=1$
_____ %	_____ %

Spektrometriju var izmantot arī līdzsvara konstanšu noteikšanai. Citā eksperimentā pagatavoja trīs vājas organiskas skābes HA šķīdumus ar koncentrāciju $1,0 \cdot 10^{-4}$ M un šķīdumiem pievienoja attiecīgi (katram šķīdumam vienu reaģentu) buferšķīdumu ar pH = 9,20, sālsskābes šķīdumu pārākumā, nātrija hidroksīda šķīdumu pārākumā.

Visiem šķīdumiem izmērīja gaismas absorbciju pie diviem viļņu garumiem. Iegūtie rezultāti ir parādīti tabulā:

HA šķīdums, kam pievienots	Absorbcija, $\lambda = 285 \text{ nm}$	Absorbcija, $\lambda = 346 \text{ nm}$
buferšķīdums, pH = 9,20	0,373	0,0981
HCl _(aq)	0,309	0
NaOH _(aq)	0,501	0,295

7. Aprēķiniet skābes HA disociācijas līdzsvara konstanti.

$K_a =$ _____

8. Aprēķiniet skābes HA disociācijas pakāpi $1,0 \cdot 10^{-4}$ M šķīdumā, ja šķīdumam netiek pievienoti nekādi reaģenti. Ja nevarējāt izrēķināt līdzsvara konstanti, izmantojiet vērtību $pK_a = 8$ (tā nav pareizā atbilde uz iepriekšējo jautājumu).

$\alpha =$ _____ %

Fotometriju var izmantot arī ķīmisko reakciju kinētikas pētījumiem. D-asparagīnoksidāze ir flavoproteīnu oksidāze, kas atbilstoši Milānas universitātē veiktiem pētījumiem sastāv no divām formām koenzīma FAD un formas, kas satur 60H-FAD. Tā kā tikai enzīma forma ar koenzīmu FAD ir aktīva un katalizē reakcijas, tad ir svarīgi noteikt FAD koncentrāciju enzīmu maisījumā.

60H-FAD forma absorbē gaismu ar viļņu garumiem $\lambda = 610 \text{ nm}$ un $\lambda = 450 \text{ nm}$, pie tam molārais absorbcijas koeficients pie abiem viļņu garumiem ir vienāds, $\epsilon(60\text{H-FAD}) = 4900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Savukārt FAD absorbē gaismu tikai ar viļņu garumu $\lambda = 450 \text{ nm}$ un attiecīgais absorbcijas koeficients $\epsilon(\text{FAD}) = 11300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

9. Aprēķiniet FAD un 60H-FAD koncentrācijas šķīdumā, kuram ir šādas absorbcijas vērtības $A(450\text{nm}) = 0,18$ un $A(610\text{nm}) = 0,01$.

Enzimātisko reakciju ātrumu apraksta Mihaelisa - Mentenas vienādojums

$v = v_{\max} * [S] / (K_M + [S])$, kur v - reakcijas ātrums, $v_{\max}$ – maksimālais reakcijas ātrums pie attiecīgas enzīma koncentrācijas, $[S]$ - substrāta koncentrācija, K_M – Mihaelisa konstante.

Lai noteiktu Mihaelisa konstanti Mazais Jānītis veica mērījumus attēlojot gaismas absorbciju atkarībā no laika. Lai noteiktu ātrumu viņš šim grafikam novilkā pieskares uzzīmētajam grafikam un noteica, gadījumā, ja:

- $[S] = 5,0 * 10^{-4} \text{ M}$, tad $v = 1,0 * 10^{-4} \text{ mol/(L*min)}$
- $[S] = 8,0 * 10^{-4} \text{ M}$, tad $v = 2,3 * 10^{-4} \text{ mol/(L*min)}$

10. Noteikt kāda ir reakcijas pakāpe, ja $[S] \ll K_M$: _____

11. Noteikt kāda ir reakcijas pakāpe, ja $K_M \ll [S]$: _____

12. Aprēķiniet Mihaelisa konstantes K_M vērtību Mazā Jānīša veiktajā eksperimentā.

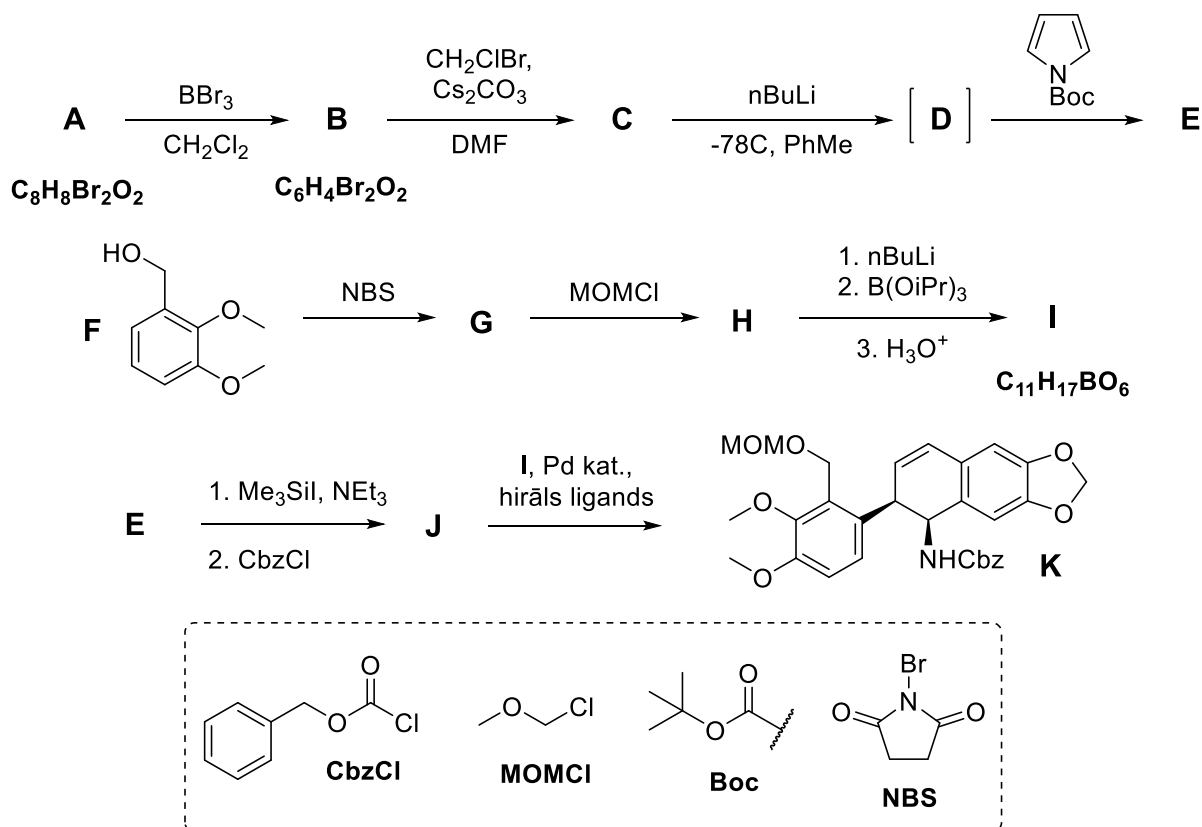
$K_M =$ _____

6. uzdevums – Homohelidonīna totālā sintēze (15%)

6. uzdevums (15%)	Jautājums	1	2	3	4	Kopā
	Punkti	27	15	4	2	48
	Rezultāts					

Homohelidonīns ir dabasviela, kurš uzrāda potenciālu kā pretvēža zāles. Šajā uzdevumā tiks apskatīta šī savienojuma 2006. gadā publicētā enantioselektīva totālā sintēze. Sintēzes pirmajā daļā tiek sintezēti būvbloki **J** un **I**, kuri reakcijā ar hirālu pallādija katalizatoru veido savienojumu **K**.

- Savienojums **D** ir nestabila, ļoti reaģētspējīga daļiņa, kura veidojoties, uzreiz iesaistās reakcijā ar N-Boc-pirrolu.
- Savienojuma **A** bruto formula – $C_8H_8Br_2O_2$, **B** – $C_6H_4Br_2O_2$, **I** – $C_{11}H_{17}BO_6$
- Savienojumu **A** un **B** 1H KMR spektri doti zem shēmas.



A: 1H KMR 7.06 (s, 2H), 3.86 (s, 6H)

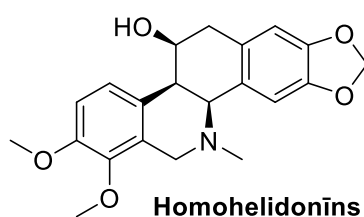
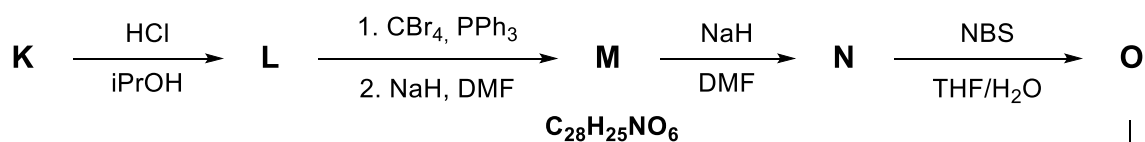
B: 1H KMR 7.14 (s, 2H), 5.29 (s, 2H)

1. Nosaki savienojumu **A – E, G – J** struktūras.

A	B
C	D
E	G
H	I
J	<i>Vieta labojumiem</i>

Sintēzes otrajā daļā **K** 7 soļos tiek pārstrādāts par **Homohelidonīnu**.

- Savienojuma **M** bruto formula – $C_{28}H_{25}NO_6$



2. Nosaki savienojumu **L** – **P** struktūras, skaidri norādot stereoķīmiju.

L	M
N	O
P	<i>Vieta labojumiem</i>

3. Uzzīmē mehānismu reakcijai **B** uz **C**.

--

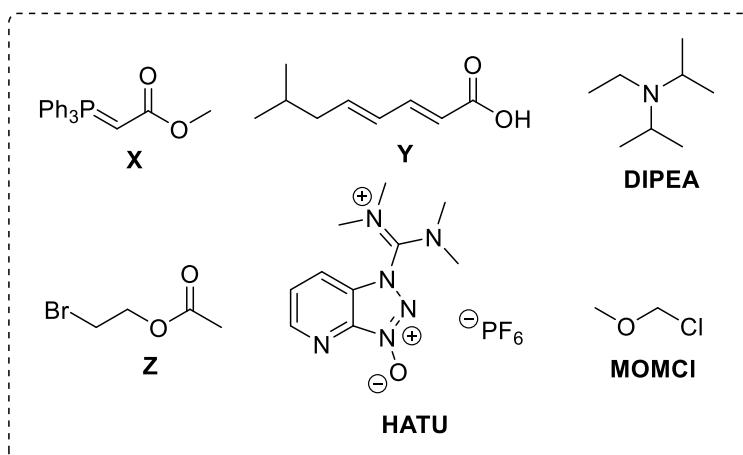
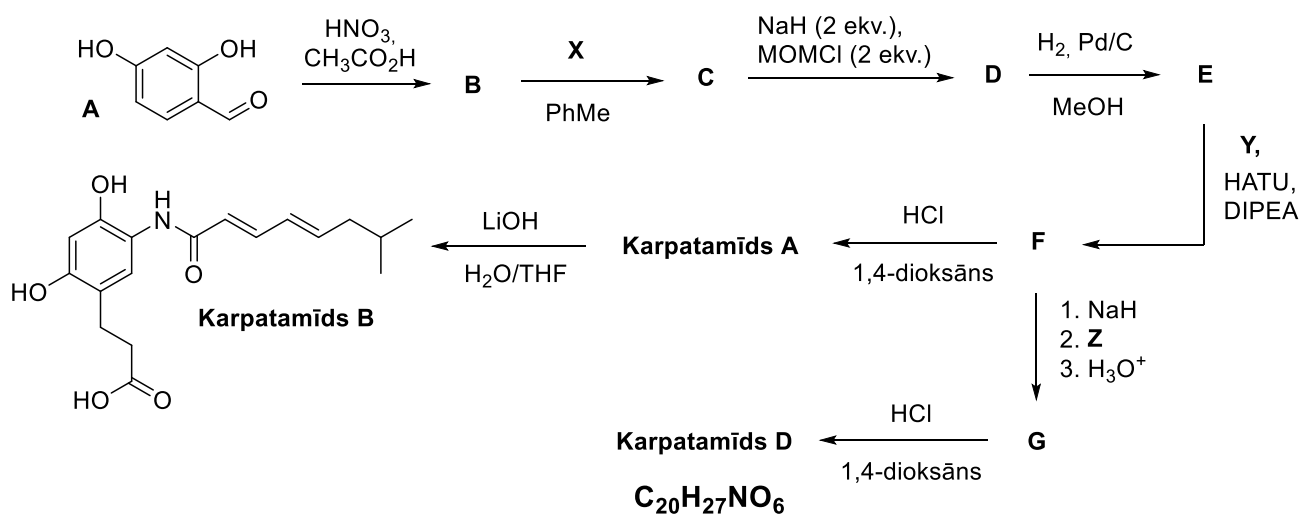
4. Savienojuma **K** veidošanās stadijā reakcijas ee (enantiomērais pārkums) ir 99%.
Nosaki reakcijā veidojošos enantiomēru attiecību.

--

7. uzdevums – Karpatamīdi (12%)

7. uzdevums (12%)	Jautājums	1	2	3	4	Summa
	Punkti	24	5	4	14	47
	Rezultāts					

Karpatamīdi ir dabasvielu grupa, kuri uzrāda pretvēža aktivitāti pret plaušu vēža šūnām. Šajā uzdevumā tiks aplūkota dažu šo savienojumu viena no sintēzes shēmām, kā arī pašu izejvielu sintēze.



1. Nosaki savienojumu **B – G** un **Karpatamīdu A un D** struktūras.

B	C
----------	----------

D	E
F	G
Karpatamīds A	Karpatamīds D

2. Uzzīmējiet mehānismu reakcijai **E** uz **F**. Izmantojiet apzīmējumus vai saīsinājumus.

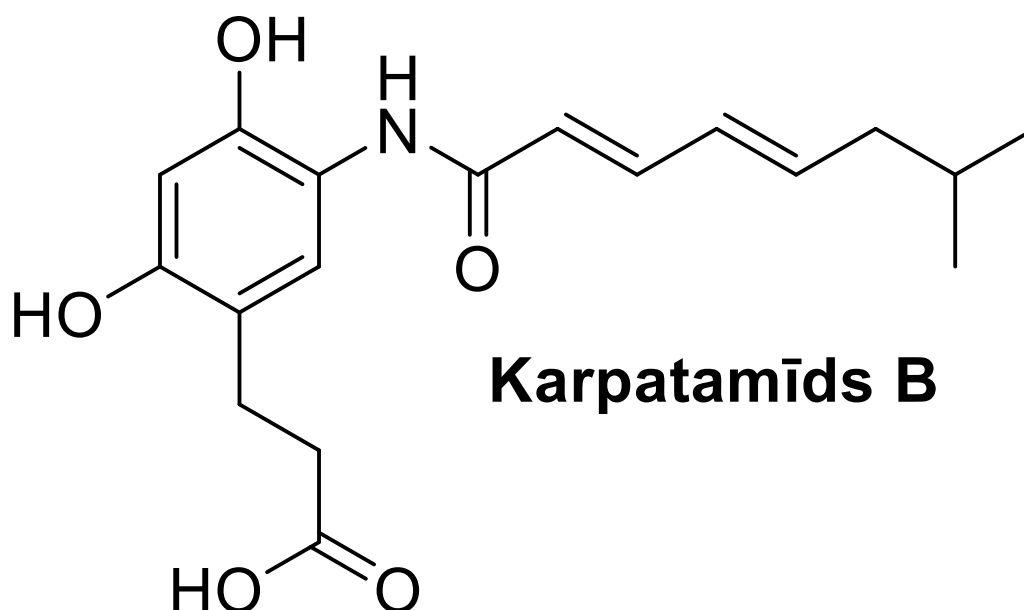
3. Piedāvājiat reaģenta **X** sintēzes apstākļus/reaģentus.

Zemāk dots Karpatamīda B ^1H KMR spektra atšifrējums:

^1H KMR (600 MHz, CD_3OD): 7.25 (dd, 1H, $J=14.8, 10.9$ Hz), 7.11 (s, 1H), 6.37 (s, 1H), 6.26 (dd, 1H, $J=14.9, 10.9$ Hz), 6.16 (d, 1H, $J=14.7$ Hz), 6.15 (dt, 1H, $J=14.7, 7.1$ Hz), 2.78 (t, 2H, $J=7.6$ Hz), 2.55 (t, 2H, $J=7.6$ Hz), 2.09 (t, 2H, $J=7.1$ Hz), 1.72 (m, 1H), 0.93 (d, 6H, $J=6.7$ Hz).

4. Atzīmē pie **Karpatamīda B** struktūras, kuriem protoniem atbilst norādītās ķīmiskās nobīdes.

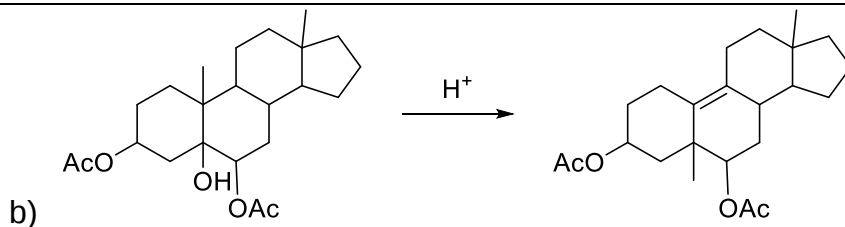
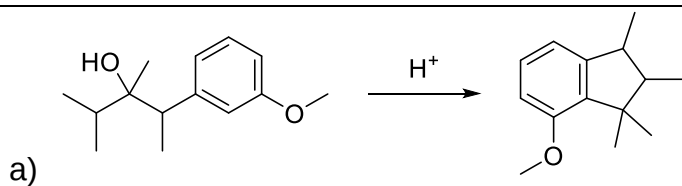
- a) 2.78 (t, 2H, $J=7.6$ Hz)
- b) 2.55 (t, 2H, $J=7.6$ Hz)
- c) 2.09 (t, 2H, $J=7.1$ Hz)
- d) 0.93 (d, 6H, $J=6.7$ Hz).
- e) 1.72 (m, 1H)
- f) 7.11 (s, 1H)
- g) 6.37 (s, 1H)

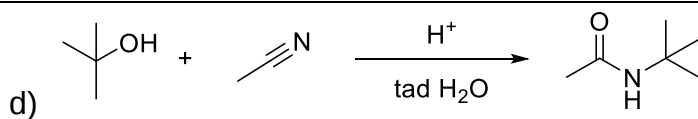
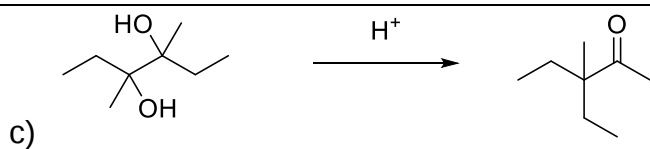


8. uzdevums – Karbkatjoni un KMR (10%)

8. uzdevums (10%)	Jautājums	1	2	Summa
	Punkti	20	15	35
	Rezultāts			

1. Zemāk esošajām reakcijām uzzīmējiet reakciju mehānismus. Visās šajās reakcijās veidojas karbkatjoni.





2. Zemāk dotajiem savienojumiem pēc ^1H un ^{13}C KMR datiem nosaki un uzzīmē struktūru.

a) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$

^1H KMR (400 MHz, CDCl_3): 4.13 (q, 2H), 2.32 (q, 2H), 1.26 (t, 3H), 1.14 (t, 3H)

^{13}C KMR (100 MHz, CDCl_3): 174.4, 60.3, 27.7, 14.3, 9.2

b) $C_5H_{11}N$

1H KMR (300 MHz, $CDCl_3$): 5.83 (tdd, 1H, $J=17.3, 9.7, 6.4$ Hz), 5.14 (td, 1H, $J=17.3, 1.1$ Hz), 5.10 (dt, 1H, $J=9.7, 1.1$ Hz), 2.91 (ddd, 2H, $J=6.4, 1.1, 1.1$ Hz), 2.22 (s, 6H)

^{13}C KMR (75 MHz, $CDCl_3$): 136.0, 117.3, 63.0, 45.2

c) C_6H_7NO

1H KMR (400 MHz, $CDCl_3$): 8.29 (dd, 1H, $J=1.5, 0.4$ Hz), 8.18 (ddd, 1H, $J=7.5, 1.5, 0.4$ Hz), 7.34 (ddd, 1H, $J=7.5, 1.5, 1.5$ Hz), 7.33 (dd, 1H, $J=7.5, 7.5$ Hz), 3.83 (s, 3H)

^{13}C KMR (100 MHz, $CDCl_3$): 155.2, 141.2, 137.7, 122.9, 120.0, 55.8