

24<sup>th</sup> Baltijas Valstu Ķīmijas  
Olimpiāde

Teorētiskie uzdevumi

**2016. gada 9. aprīlis**  
Tartu, Igaunija

## Vispārēji norādījumi

- ✓ Uz katras lapas uzrakstiet savu vādu un kodu.
- ✓ Jums dotas 5 stundas, lai izpildītu uzdevumus. Sāciet strādāt tikai pēc komandas SĀKT saņemšanas.
- ✓ Pēc komandas STOP nekavējoties pārtrauciet darbu! Kavēšanās par vairāk nekā 3 minūtēm novedīs pie vērtējuma vienāda ar nulle punktiem par visiem teorētiskās daļas uzdevumiem.
- ✓ Rakstiet atbildes un aprēķinus tam paredzētajos rāmīšos. Jebkurā citā vietā uzrakstītas atbildes netiks vērtētas.
- ✓ Atbilstošajos rāmīšos parādiet aprēķinus, kur tas ir nepieciešams. Ja sarežģītiem jautājumiem būs norādīts tikai un vienīgi pareizs skaitliskais rezultāts, punkti par to netiks piešķirti.
- ✓ Ja nepieciešams melnraksta papīrs, lietojiet lapu otru pusi. Lapu otrā pusē rakstītais netiks vērtēts.
- ✓ Nepametiet savu darba vietu pirms to ir atļāvis darba vadītājs. Ja nepieciešams uz tualeti – pacel roku.
- ✓ Uzdevumu komplektā ir **28** lapas, ieskaitot atbilžu rāmīšus, titullapu un periodisko tabulu.
- ✓ Ja nepieciešams, ir pieejama oficiālā angļu valodas versija, lietojiet to tikai teksta precizēšanai.

## Constants and Formulae

Avogadro constant:  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$       Ideal gas equation:  $pV = nRT$

Gas constant:  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$       Gibbs energy:  $G = H - TS$

Faraday constant:  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$        $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{cell}^\circ$

Planck constant:  $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$       Nernst equation:  $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$

Speed of light:  $c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$       Energy of a photon:  $E = \frac{hc}{\lambda}$

Zero of the Celsius scale:  $273.15 \text{ K}$       Lambert-Beer law:  $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$

In equilibrium constant calculations all concentrations are referenced to a standard concentration of  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Consider all gases ideal throughout the exam.

|                    |                    |                   |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                   |                    |
|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| 1<br>H<br>1.008    |                    |                   |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                   | 2<br>He<br>4.003   |
| 3<br>Li<br>6.94    | 4<br>Be<br>9.01    |                   |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    | 5<br>B<br>10.81    | 6<br>C<br>12.01    | 7<br>N<br>14.01    | 8<br>O<br>16.00    | 9<br>F<br>19.00   | 10<br>Ne<br>20.18  |
| 11<br>Na<br>22.99  | 12<br>Mg<br>24.30  |                   |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    | 13<br>Al<br>26.98  | 14<br>Si<br>28.09  | 15<br>P<br>30.97   | 16<br>S<br>32.06   | 17<br>Cl<br>35.45 | 18<br>Ar<br>39.95  |
| 19<br>K<br>39.10   | 20<br>Ca<br>40.08  | 21<br>Sc<br>44.96 | 22<br>Ti<br>47.87  | 23<br>V<br>50.94   | 24<br>Cr<br>52.00 | 25<br>Mn<br>54.94  | 26<br>Fe<br>55.85  | 27<br>Co<br>58.93  | 28<br>Ni<br>58.69  | 29<br>Cu<br>63.55  | 30<br>Zn<br>65.38  | 31<br>Ga<br>69.72  | 32<br>Ge<br>72.64  | 33<br>As<br>74.92  | 34<br>Se<br>78.96  | 35<br>Br<br>79.90 | 36<br>Kr<br>83.80  |
| 37<br>Rb<br>85.47  | 38<br>Sr<br>87.62  | 39<br>Y<br>88.91  | 40<br>Zr<br>91.22  | 41<br>Nb<br>92.91  | 42<br>Mo<br>95.96 | 43<br>Tc<br>-      | 44<br>Ru<br>101.07 | 45<br>Rh<br>102.91 | 46<br>Pd<br>106.42 | 47<br>Ag<br>107.87 | 48<br>Cd<br>112.41 | 49<br>In<br>114.82 | 50<br>Sn<br>118.71 | 51<br>Sb<br>121.76 | 52<br>Te<br>127.60 | 53<br>I<br>126.90 | 54<br>Xe<br>131.29 |
| 55<br>Cs<br>132.91 | 56<br>Ba<br>137.33 | 57-71<br>-        | 72<br>Hf<br>178.49 | 73<br>Ta<br>180.95 | 74<br>W<br>183.84 | 75<br>Re<br>186.21 | 76<br>Os<br>190.23 | 77<br>Ir<br>192.22 | 78<br>Pt<br>195.08 | 79<br>Au<br>196.97 | 80<br>Hg<br>200.59 | 81<br>Tl<br>204.38 | 82<br>Pb<br>207.2  | 83<br>Bi<br>208.98 | 84<br>Po<br>-      | 85<br>At<br>-     | 86<br>Rn<br>-      |
| 87<br>Fr<br>-      | 88<br>Ra<br>-      | 89-103<br>-       | 104<br>Rf<br>-     | 105<br>Db<br>-     | 106<br>Sg<br>-    | 107<br>Bh<br>-     | 108<br>Hs<br>-     | 109<br>Mt<br>-     | 110<br>Ds<br>-     | 111<br>Rg<br>-     |                    |                    |                    |                    |                    |                   |                    |

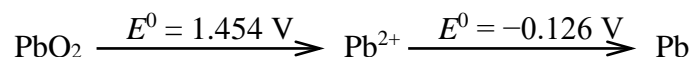
|                    |                    |                    |                    |               |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 57<br>La<br>138.91 | 58<br>Ce<br>140.12 | 59<br>Pr<br>140.91 | 60<br>Nd<br>144.24 | 61<br>Pm<br>- | 62<br>Sm<br>150.36 | 63<br>Eu<br>151.96 | 64<br>Gd<br>157.25 | 65<br>Tb<br>158.93 | 66<br>Dy<br>162.50 | 67<br>Ho<br>164.93 | 68<br>Er<br>167.26 | 69<br>Tm<br>168.93 | 70<br>Yb<br>173.05 | 71<br>Lu<br>174.97 |
| 89<br>Ac<br>-      | 90<br>Th<br>232.04 | 91<br>Pa<br>231.04 | 92<br>U<br>238.03  | 93<br>Np<br>- | 94<br>Pu<br>-      | 95<br>Am<br>-      | 96<br>Cm<br>-      | 97<br>Bk<br>-      | 98<br>Cf<br>-      | 99<br>Es<br>-      | 100<br>Fm<br>-     | 101<br>Md<br>-     | 102<br>No<br>-     | 103<br>Lr<br>-     |

**1. uzdevums. Svina–skābes akumulators****(10 punkti)**

Uzlādējami svina–skābes akumulatori joprojām ir visvairāk lietotie akumulatori automašīnās. Tiem ir dažas priekšrocības, un tos iespējams gandrīz pilnībā pārstrādāt. Izlādes procesā gan viens elektrods – svins, gan otrs elektrods – svina(IV) oksīds tiek pārvērsts svina sulfātā. Sērskābe tiek lietota kā elektrolīts.

- a) Uzrakstiet anoda, katoda un kopējo reakciju svina–skābes akumulatora izlādes procesā.

$\text{PbSO}_4$  šķīdības konstante (šķīdības reizinājums) ir  $K_{\text{sp}} = 1.6 \cdot 10^{-8}$ . Latimēra diagramma svinam (skābā vidē) ir šāda:



- b) Vai svina(II) jonu disproporcionēšanās reakcija ir patvaļīgs process? Pamato atbildi ar aprēķiniem.

- c) Aprēķini ķēdes potenciālu  $E_{\text{cell}}^0$  **vienam** pilnībā uzlādētam svina–skābes akumulatora galvaniskajam elementam.

- d) Aprēķini ķēdes potenciālu 25 °C temperatūrā  $E_{\text{cell}}$  vienam pilnībā uzlādēta akumulatora galvaniskajam elementam, kas satur sērskābi, kuras blīvums 1,275 g/cm<sup>3</sup>.

| % wt | $\rho / \text{g cm}^{-3}$ | % wt | $\rho / \text{g cm}^{-3}$ | % wt | $\rho / \text{g cm}^{-3}$ |
|------|---------------------------|------|---------------------------|------|---------------------------|
| 2    | 1.0104                    | 34   | 1.2479                    | 66   | 1.5602                    |
| 4    | 1.0234                    | 36   | 1.2647                    | 68   | 1.5829                    |
| 6    | 1.0367                    | 38   | 1.2818                    | 70   | 1.6059                    |
| 8    | 1.0502                    | 40   | 1.2991                    | 72   | 1.6292                    |
| 10   | 1.0640                    | 42   | 1.3167                    | 74   | 1.6526                    |
| 12   | 1.0780                    | 44   | 1.3346                    | 76   | 1.6761                    |
| 14   | 1.0922                    | 46   | 1.3530                    | 78   | 1.6994                    |
| 16   | 1.1067                    | 48   | 1.3719                    | 80   | 1.7221                    |
| 18   | 1.1215                    | 50   | 1.3911                    | 82   | 1.7437                    |
| 20   | 1.1365                    | 52   | 1.4109                    | 84   | 1.7639                    |
| 22   | 1.1517                    | 54   | 1.4310                    | 86   | 1.7818                    |
| 24   | 1.1672                    | 56   | 1.4516                    | 88   | 1.7968                    |
| 26   | 1.1829                    | 58   | 1.4726                    | 90   | 1.8091                    |
| 28   | 1.1989                    | 60   | 1.4940                    | 92   | 1.8188                    |
| 30   | 1.2150                    | 62   | 1.5157                    | 94   | 1.8260                    |
| 32   | 1.2314                    | 64   | 1.5378                    | 96   | 1.8305                    |

Ķēdes potenciāls 5 °C vienam galvaniskajam elementam ir  $E_{\text{cell}}^0 = 2.033 \text{ V}$ .

- e) Aprēķiniet temperatūras koeficientu ( $dE_{\text{cell}}^0/dt$ ) vienam svina–skābes akumulatora galvaniskajam elementam šajā temperatūras apgabalā.

- f) Aprēķini izlādes procesa reakcijas entalpiju.

- g) Akumulatora izlādes laikā:

- Akumulatora temperatūra paaugstinās.
- Akumulatora temperatūra pazeminās.
- Akumulatora temperatūra nemainās.
- Ūdens varētu iztvaikot no akumulatora pārkaršanas dēļ.

Izejas spriegums standarta svina–skābes akumulatoram ir 12 V, tas sastāv no vairākiem galvaniskajiem elementiem.

h) Cik daudz galvanisko elementu nepieciešams, lai iegūtu 12 V akumulatoru?

i) Uzzīmējiet elektriskās ķēdes shēmu, parādot, kā atsevišķi galvaniskie elementi ir savienoti 12 V svina–skābes akumulatorā.

j) Aprēķiniet teorētisko izejas spriegumu 12 V svina–skābes akumulatoram. Lietojiet ķēdes potenciālu  $E_{\text{cell}}$ , kas aprēķināts punktā d).

Komerčiāli pieejama svina–skābes akumulatora masa ir 4,05 kg ( $9,75 \times 9,8 \times 15,1$  cm), tā kapacitāte ir 12Ah, iekšējā pretestība ir 100 mΩ.

k) Aprēķini lādiņu, kādu var iegūt no pilnībā uzlādēta akumulatora.

Akumulators tika izlādēts, tika izmērīts elektrolīta blīvums. Tas bija  $1,195 \text{ g/cm}^3$ . Pilnībā uzlādēts akumulators saturēja  $580 \text{ cm}^3$  sērskābes.

l) Aprēķiniet, cik daudz laika nepieciešams, lai pilnībā uzlādētu akumulatoru, lietojot strāvu ar vidējo strāvas stiprumu 3 A. Uzlādēšanas procesa efektivitāte ir 65 %, pieņemiet, ka ūdens daudzums ir konstants.

m) Izlādes laikā iekšējā pretestība:

- Palielinās.
- Samazinās.
- Ievērojami samazinās.
- Nemainās.

n) Akumulatora ķēdes potenciāls:

- Uzlādes procesā nemainās.
- Izlādes procesā nemainās.
- Izlādes procesā pieaug.
- Uzlādes procesā pieaug.
- Uzlādes procesā samazinās.

Uzlādes procesa efektivitāte ir daudz zemāka par 100%, jo lielā virssprieguma dēļ var notikt arī blakusreakcijas: ūdeņraža un skābekļa izdalīšanās.

o) Uzrakstiet vienādojumus blakusreakcijām, kuras notiek pie anoda un katoda uzlādes procesā.

Dažādu enerģijas uzkrāšanas ierīču veiktspēju var salīdzināt pēc maksimālā enerģijas blīvuma  $= qE/m$ , kur  $q$  ir lādiņš, kas uzkrāts ierīcē,  $E$  – darbības sprieguma logs un  $m$  – ierīces masa.

Maksvela ultrakondensatora BCAP3000 parametri ir: kapacitāte – 3000 F; sprieguma logs – 2.7 V; masa – 510 g.

p) Kurai enerģijas uzkrāšanas ierīcei maksimālais enerģijas blīvums (Wh/kg) ir lielāks? Izlādes laikā akumulatora potenciāls nemainās, savukārt kondensatora izlādes laikā tas samazinās gandrīz lineāri (tātad jālieto vidējais potenciāls).

q) Enerģijas blīvums svina–skābes akumulatoram:

- Pieaug, pieaugot temperatūrai.
- Samazinās, pieaugot temperatūrai.
- Nemainās atkarībā no temperatūras.
- Izlādes procesā pieaug.
- Uzlādes procesā pieaug.

## 2. uzdevums. Supravadošie sārnu metālu fullerīdi (10 punkti)

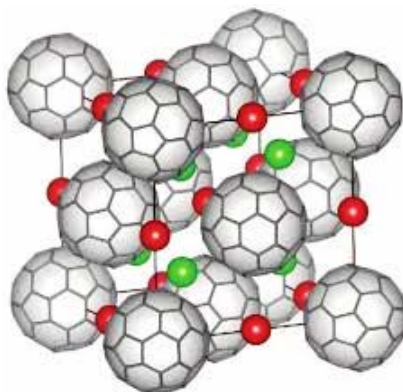
Dažiem no ar sārnu metāliem dopētiem fullerēniem eksistē supravadošs stāvoklis. Šajos savienojumos sārnu metālu atomi aizpilda tukšumus, kas ir fullerēna molekulu veidotajā kubiskajā skaldņcentrējuma (fcc) kristālrežģī. Arī molekulas pašu fullerēnu kristālos ir izkārtājušās kubiskā skaldņcentrējuma (fcc) kristālrežģī.

- a) Aprēķiniet kristālrežģa parametru fullerēna kristāliem, kuru blīvums ir  $1,67 \text{ g cm}^{-3}$ .

- b) Aprēķiniet fullerēna molekulu rādiusu, pieņemot, ka attālums starp divām blakus esošām sfēriskajām molekulām ir  $d = 1.42 \text{ \AA}$ , t.i. viens C–C saites garums.

- c) Aprēķiniet rādiusu sfērām ( $r_{\text{oct}}$  un  $r_{\text{thd}}$ ), kas var ietilpt fullerēna kristāla oktaedriskajos un tetraedriskajos tukšumos. Piezīme: Tetraedrisko tukšumu rādiuss ir vienāds ar  $r_{\text{thd}} = b \cdot \sqrt{3/8}$ , kur  $b$  ir tetraedra malas garums.

Zemāk dotajā attēlā ir parādīta kubiskā skaldņcentrējuma (fcc)  $A_nC_{60}$  kristāliskā struktūra, kur  $A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ , un  $n$  ir vesels skaitlis.





- d) Skaitliski pierādiet un pamatojiet, ka attēlotajai kristāliskajai struktūrai  $n = 3$ . Ņemiet vērā, ka visi tetraedriskie un oktaedriskie tukšumi ir aizpildīti ar sārnu metāla atomiem.

Zemāk dotajā tabulā ir doti Li, Na, K, Rb un Cs atomu ( $r(\mathbf{A}^0)$ ) un jonu ( $r(\mathbf{A}^+)$ ) rādiusi, metālu iztvaikošanas entalpijas ( $\Delta H_{\text{vap}}(\mathbf{A})$ ) un jonizācijas enerģijas ( $\text{IP}(\mathbf{A})$ ), kā arī atbilstošo fullerīdu režģa parametri.

|    | $r(\mathbf{A}^0) / \text{Å}$ | $r(\mathbf{A}^+) / \text{Å}$ | $\Delta H_{\text{vap}}(\mathbf{A}) / \text{kJ mol}^{-1}$ | $\text{IP}(\mathbf{A}) / \text{kJ mol}^{-1}$ | $a(\mathbf{A}_n\text{C}_{60}) / \text{Å}$ |
|----|------------------------------|------------------------------|--|--|---|
| Li | 1.52                         | 0.76                         | 136  | 520  | –   |
| Na | 1.86                         | 1.02                         | 108  | 496  | 14.191                                    |
| K  | 2.27                         | 1.38                         | 90   | 419  | 14.240                                    |
| Rb | 2.48                         | 1.52                         | 69   | 403  | 14.384                                    |
| Cs | 2.65                         | 1.67                         | 66   | 376  | 14.761                                    |

- e) Aprēķiniet  $r_{\text{thd}}$  vērtības katram no ar sārnu metāliem dopētajiem fullerēniem. Salīdziniet aprēķinātās vērtības ar  $r(\mathbf{A}^0)$  un  $r(\mathbf{A}^+)$  vērtībām, kas dotas tabulā un pierādiet, ka sārnu metālu atomi ir lādēti.

- f) Aprēķiniet savienojuma  $\text{Li}_3\text{C}_{60}$  kristālrežģa enerģiju, izmantojot Kapustinska vienādojumu:  $\Delta U_{\text{lattice}} = -107000 \cdot v \cdot |z_+| \cdot |z_-| / (r_+ + r_-)$ , kur  $v$  ir kopējais jonu skaits empīriskajā ķīmiskajā formulā,  $z_+$  un  $z_-$  ir katra jona lādiņš,  $r_+$  un  $r_-$  ir jonu rādusū vērtības pikometros (pm), un skaitliskais rezultāts tiek iegūts  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Pieņemiet, ka  $r_+ + r_- \approx r_{\text{thd}}(\text{Li}_3\text{C}_{60}) + 4.31 \text{ \AA}$ .

Pirmais no atklātajiem fullerīdu grupas supravadītspējiem bija  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ . Pēc dažiem gadiem tika sintezēti arī  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  un  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$ .  $\text{Na}_3\text{C}_{60}$  iegūšana bija sarežģītāka un aizņēma vairāk laika, kamēr  $\text{Li}_3\text{C}_{60}$  vēl joprojām nav izdevies iegūt. Ir novērojama korelācija starp fullerīdu veidošanās entalpijas vērtībām un secību, kādā tika iegūti un pētīti  $\text{A}_3\text{C}_{60}$  savienojumi.

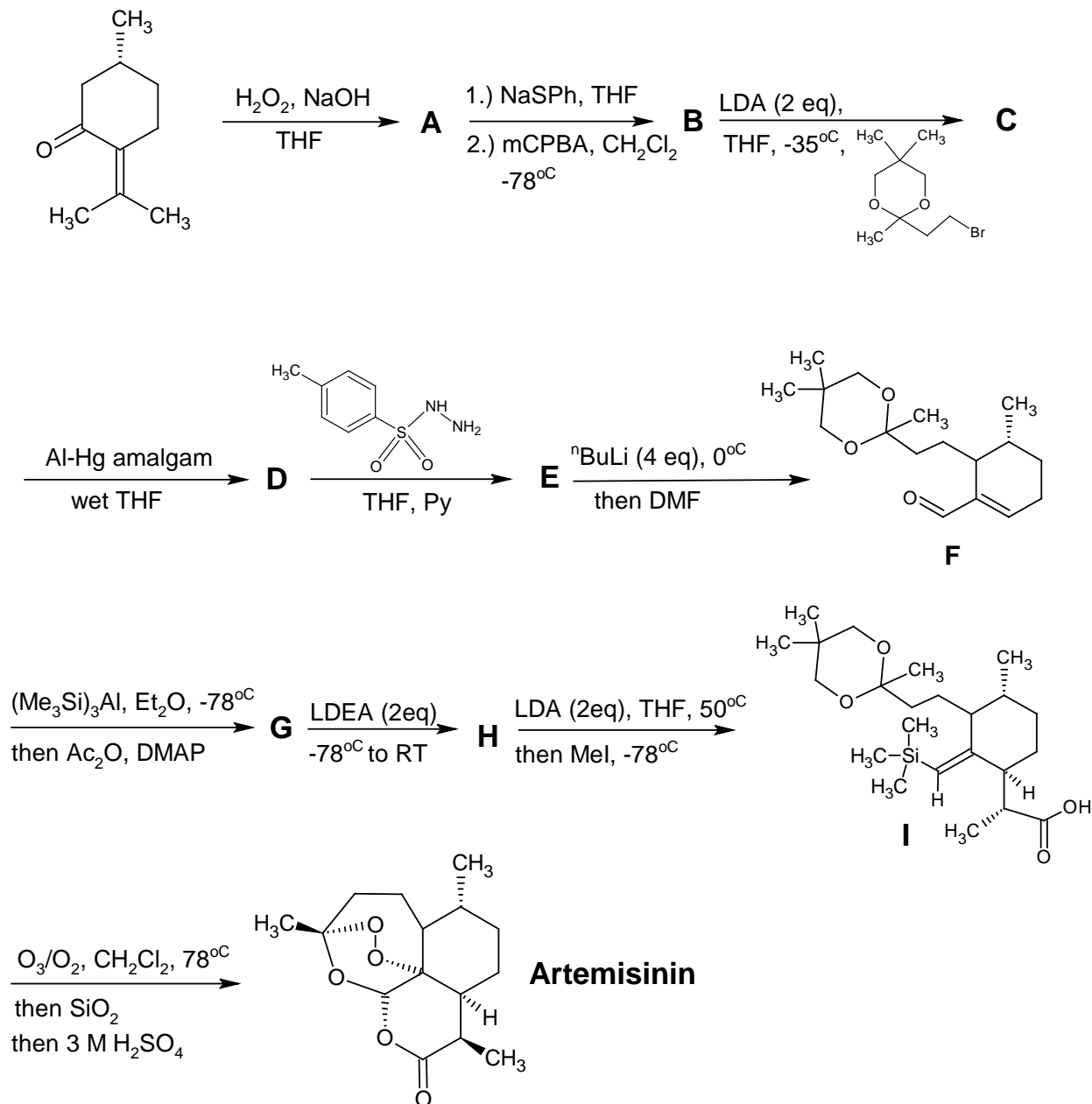
- g) Uzrakstiet  $\text{A}_3\text{C}_{60}$  formulas secībā, kas atbilst to veidošanās entalpiju vērtību moduļiem  $|\Delta H_{\text{form}}|$  pieaugošā secībā. Izmantojiet datus, kas doti iepriekšējā lapā redzamajā tabulā.

|                     |                     |                     |                     |                     |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| ___ $\text{C}_{60}$ | ___ $\text{C}_{60}$ | ___ $\text{C}_{60}$ | ___ $\text{C}_{60}$ | ___ $\text{C}_{60}$ |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|

3. uzdevums. *The Great Drug of China*

(10 punkti)

Artemizīns ir medikaments, kuram ir līdz šim spēcīgākā aktivitāte pret malāriju. 1970-tajos gados to atklāja ķīniešu zinātniece Tu Youyou, kurai par šo atklājumu 2015. gadā tika piešķirta Nobela prēmija. Viņa bija pirmā ķīniete, kura saņēmusi Nobela prēmiju. Sākotnēji artemizīnu ieguva, izolējot to no augs *Artemisa Annuā*. Diemžēl, šis augs netiek audzēts pietiekami lielos daudzumos, tāpēc 1992. gadā Averijs ar kolēģiem publicēja zemāk norādīto artemizīna sintētisko ceļu.



## Piezīmes:

- Dotas dažu savienojumu empīriskās formulas:
  - **B** –  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$
  - **D** –  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_3$
  - **G** –  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}$
- Visi soļi no **B** → **I** ir stereoselektīvi (reakcijas, kurās rodas **A** un **B** nav stereoselektīvas) līdz ar to Jums ir jāzīmē vairākuma (*major*) enantiomērs visiem savienojumiem no **C** līdz **I**!
- LDA un LDEA ir stēriski traucētas bāzes.
- Pārvērtība no **G** uz **H** ir Klaižena pārgrupēšanās reakcija.

Vārds:

Kods:

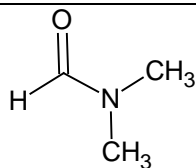
- a) Uzzīmējiet struktūras savienojumiem no **A** līdz **E**, pievēršot īpašu uzmanību savienojumu **C**, **D** un **E** stereoķīmijai!

|          |          |          |
|----------|----------|----------|
| <b>A</b> | <b>B</b> | <b>C</b> |
| <b>D</b> |          | <b>E</b> |

- b) Piedāvāriet mehānismu pārvērtībai no **A** uz **B**!

|  |
|--|
|  |
|--|

- c) Piedāvājiēt mehānismu pārvērtībai no **E** uz **F**! Ņemiet vērā, ka DMF šajā reakcijā **nav** šķīdinātājs, un reakcijā nenotiek racemizācija. Jūs drīkstat lietot saīsinājumus, lai apzīmētu mehānistiski nesvarīgas struktūras daļas.



DMF - dimethylformamide

- d) Kas galvenokārt ir reakcijas **E** -> **F** virzītājspēks?

- Produkts var veidot vairāk ūdeņraža saišu ar šķīdinātāju.
- Ir labāk, ja molekulā ir trīs skābekļa atomi, nekā ja ir tikai divi.
- Reakcijas laikā rodas un izdalās slāpekļis.
- Produktā ir lielāka konjugācija nekā reagentā.
- Savienojums **E** ir kaitīgs veselībai, bet savienojums **F** nav.

Vārds:

Kods:

- e) Uzzīmējiet struktūras savienojumiem **G** un **H**. Pievērsiet uzmanību stereoķīmijai! Lietojiet saīsinājumus, ja nepieciešams!

|          |          |
|----------|----------|
| <b>G</b> | <b>H</b> |
|----------|----------|

- f) Piedāvāriet mehānismu pārvērtībai **G** -> **H**. Lietojiet saīsinājumus, lai apzīmētu mehānistiski nesvarīgas struktūras daļas!

|  |
|--|
|  |
|--|

- g) Nosakiet relatīvo konfigurāciju (R vai S) visiem stereocentriem savienojumos **G** un **I**!

|          |          |
|----------|----------|
| <b>G</b> | <b>I</b> |
|----------|----------|

**4. uzdevums. Lielākās monētas pasaulē***(10 punkti)*

17.gadsimta sākumā Zviedrija zaudēja kontroli pār sudraba raktuvēm, kas nonāca Norvēģijas īpašumā, bet šajā pat laikā Zviedrija ieguva jaunas teritorijas Baltijā (tai skaitā Tartu un Rīgu). Zviedrijas rīcībā bija bagātīgas vara raktuves un Zviedrijas karalis nolēma kā naudu izmantot vara monētas (plāksnes), kuru vērtība būtu tuva sudraba monētu vērtībai. Pirmās šāda veida monētas tika izkaltas 1624.gadā, vienas monētas masa bija 19,7 kg un tilpums  $2205 \text{ cm}^3$ . Varš kristalizējas kubiska skaldņcentrējuma (fcc) tipa kristāliskajā režģī, kura režģa parametrs ir 361,5 pm. Dabā varš parasti ir atrodams sulfīdu minerālu formā, piemēram, minerāla halkopirīta (satur 35% vara masas daļās un dzelzi) un halkocīta (satur 80% vara masas daļās) veidā.

a) Aprēķināt halkopirīta un halkocīta ķīmiskās formulas.

|                                |                              |
|--------------------------------|------------------------------|
| Halkopirīta formulas aprēķins: | Halkocīta formulas aprēķins: |
|--------------------------------|------------------------------|

Mūsdienās vara iegūšanai tiek pat rūdas, kurās vara saturs ir mazs, piemēram, vara saturs 0,60%.

b) Uzrakstīt reakciju vienādojumus, kas parādītu, kā iegūt varu no halkocīta, ja zināms, ka šajā procesā kā starpsavienojums veidojas vara(I) oksīds.

c) Aprēķināt masu augstāk minētajai rūdai, ko nepieciešams pārstrādāt, lai iegūtu varu, kas ir nepieciešams vienas zviedru monētas izgatavošanai.

Vārds:

Kods:

Vara(I) oksīds ir sarkanbrūns savienojums, ko lieto kā komponentu krāsās, kas novērš sēnīšu veidošanos. Vara(I) oksīds reducējas, ja to sajauc ar halkocītu, veidojas brīvs metāls un sēra dioksīds.

|                                      |                      |              |       |                     |
|--------------------------------------|----------------------|--------------|-------|---------------------|
| Savienojums un tā agregātstāvoklis   | Cu <sub>2</sub> O(s) | Halkocīts(s) | Cu(s) | SO <sub>2</sub> (g) |
| Veidošanās standartentalpija, kJ/mol | -168,6               | -79,5        |       | -296,8              |
| Molārā standartentropija, J/(mol×K)  | 93,1                 | 120,9        | 33,2  | 248,2               |
| Kušanas temperatūra, °C              | 1232                 | 1130         | 1084  |                     |
| Kušanas entalpija, kJ/mol            |                      |              | 13    |                     |

- d) Izmantojot tabulā dotos datus, aprēķini Gibbsa enerģiju (25 °C) aprakstītajai vara(I) oksīda reducēšanas reakcijai.

- e) Aizpildi zemāk doto tabulu, norādot zīmes minētajiem termodinamiskajiem lielumiem reducēšanās reakcijā.

| Temperatūra | 0 °C | 500 °C | 1000 °C |
|-------------|------|--------|---------|
| ΔH zīme     |      |        |         |
| ΔS zīme     |      |        |         |
| ΔG zīme     |      |        |         |

- f) Izmantojot tabulā esošos termodinamisko datus, aprēķiniet vara(I) oksīda reducēšanas reakcijas Gibbsa enerģiju 1100 °C temperatūrā.



Jaunais ķīmiķis Georgijs nolēma atkārtoti izmantot vara monētu; viņš izveidoja elektrolīzes šūnu, kurā kā elektrodus pievienoja zviēdru monētu un gandrīz tīru vara stiepli. Kā elektrolīts tika lietots vara(II) nitrāta šķīdums.

- g) Kurš elektrods (anods vai katods) bija pagatavots no zviēdru vara monētas? Uzrakstiet atbilstošo pusreakcijas vienādojumu.

Apvelciet pareizo atbildi: anods / katods  
Pusreakcijas vienādojums:

- h) Cik ilgs laiks (izteikts stundās) ir nepieciešams, lai elektrolīzes ceļā pārstrādātu visu zviēdru monētu, ja elektrolīze tiek veikta ar 1,00 A stipru stāvu.

- i) Varš mūsdienās tiek lietots interneta kabeļu pagatavošanai. Aprēķiniet maksimālo garumu vara šķīedrai, kuras diametrs ir 0,1 mm un kuru var iegūt no vienas zviēdru monētas.

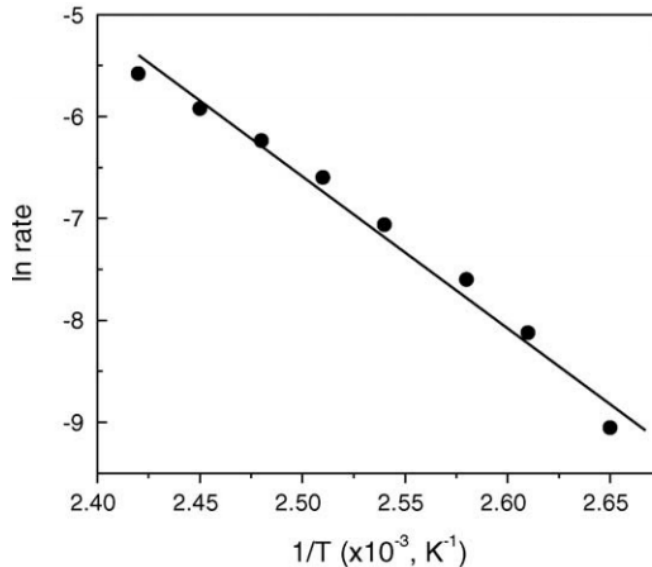
- j) Cik vara monētas ir nepieciešamas, lai izgatavotu vara šķīedru, kuras garums ir 600 km (attālums no Tallinas līdz Viļņai caur Rīgu).

Lielākā daļa no mūsdienās izmantotā vara ir atkārtoti pārstrādāts varš. Vēl viena metode vara pārstrādē ir tā šķīdināšana slāpekļskābē. Varš ar slāpekļskābi reaģē divos zemāk dotajos veidos:

- k) Pabeidziet dotās reakcijas un izlieciet koeficientus.

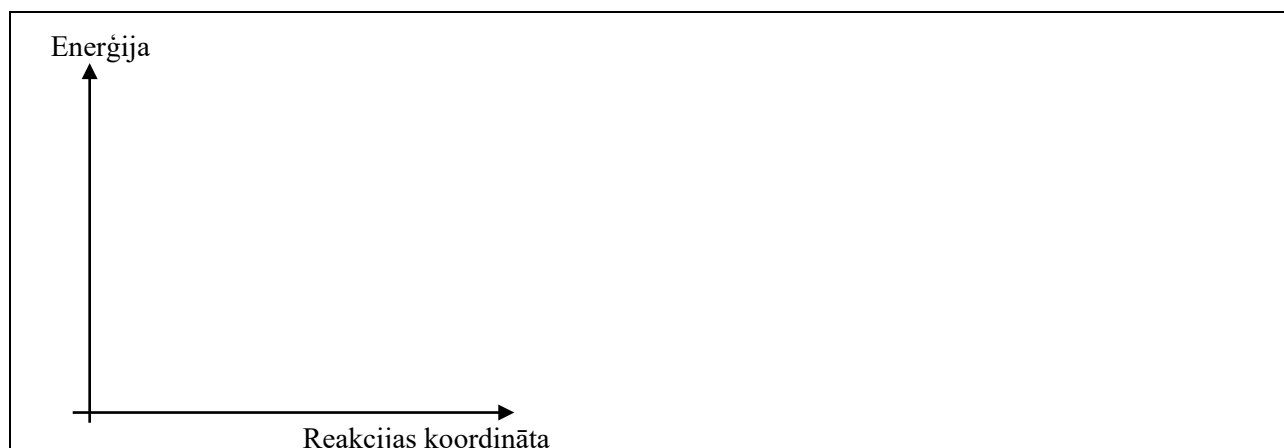


Zinātniskajā literatūrā apgalvots, ka pilnīgu oglekļa monoksīda oksidēšanu istabas temperatūrā var realizēt uz vara(II) oksīda katalizatora, vienlaikus sekojot līdzīgs oksīda veidošanās procesam. Zemāk dotais attēls parāda monoksīda oksidēšanās reakcijas ātruma naturālo logaritmu atkarībā no  $1/T$ , kur  $T$  – temperatūra (izteikta K).

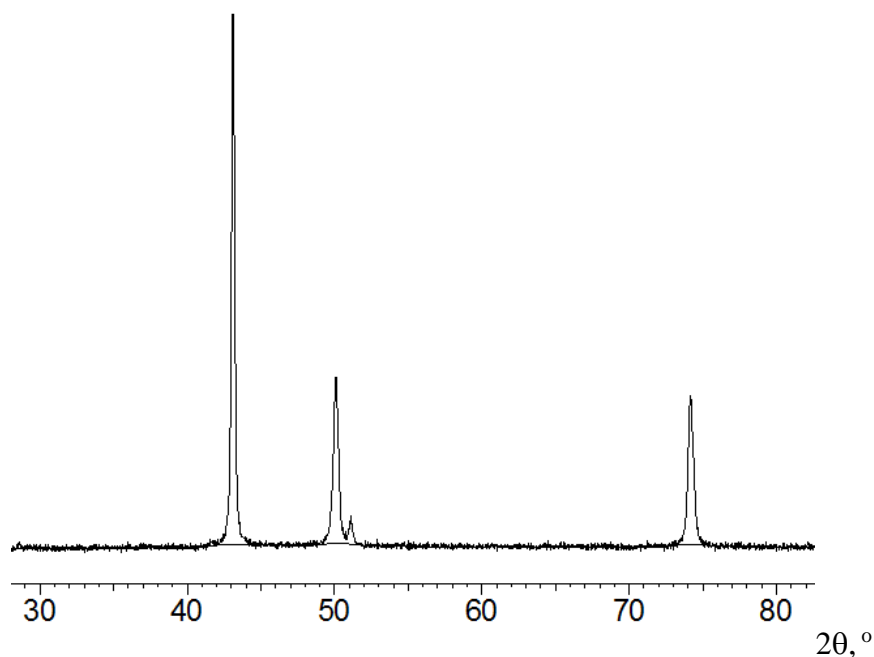


- l) Izmantojot augstāk redzamo grafiku, aprēķiniet oglekļa monoksīda oksidēšanās reakcijas aktivācijas enerģiju.

- m) Grafīta sadegšanas entalpija ir  $-393 \text{ kJ/mol}$ , bet oglekļa monoksīda veidošanās standartentalpija ir  $-111 \text{ kJ/mol}$ . Uzskicē enerģētisko diagrammu oglekļa monoksīda oksidēšanās reakcijai un norādi precīzas enerģijas vērtības, kur iespējams.



Varu joprojām lieto monētu izgatavošanai. Jaunais ķīmiķis nolēma to pārbaudīt un analizēja 2 EUR monētu ar rentgendifraktometrijas metodi. Monētas difrakcijas aina ir dota attēlā.



Att. 2 EUR monētas difrakcijas aina

Lietojiet Brega vienādojumu

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \frac{2\theta}{2}}$$

kur  $d$  – attālums starp difrakcijas plaknēm (nm);  $\lambda$  - rentgenstrarojuma viļņu garums (0,15408 nm),  $2\theta$  - difrakcijas leņķis (°).

un

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

kur  $d$  – attālums starp difrakcijas plaknēm (nm),  $a$  – režģa parametrs,  $h$ ,  $k$  un  $l$  – Millera indeksi. Kubiskas skaldņcentrējuma struktūras gadījumā difrakcijas refleksus novēro tikai, ja visi Millera indeksi ir pāra skaitļi vai visi indeksi ir nepāra skaitļi.

n) Norādiet, kuri no difrakcijas ainā redzamajiem signāliem atbilst varam un katram vara signālam norādiet atbilstošo Millera indeksu komplektu.

|  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|
| Difrakcijas leņķis, °                              |  |  |  |  |
| d, _____   |  |  |  |  |
| Millera indeksi<br>(ja attiecināms)                |  |  |  |  |
| Difrakcijas signāls<br>atbilst varam<br>(YES / NO) |  |  |  |  |

**5. uzdevums. „My precious...”****(10 punkti)**

Sudraba juvelierizstrādājumi reti tiek izgatavoti no pilnīgi tīra sudraba. Tīra sudraba vietā parasti izmanto dažādus tā sakausējumus. Ķīmijas students Georgijs nolēma analizēt savas mātes sudraba gredzenu un noteikt, cik daudz vara tas satur, jo viņš zināja, ka gredzens satur vara piemaisījumus. Šim nolūkam Georgijs no gredzena paņēma 1,00 g lielu gabalu un izšķīdināja nelielā tilpumā koncentrētas slāpekļskābes un tad šķīdumu atšķaidīja līdz 25 ml. Nosauksim šo par šķīdumu A. Šķīdums bija krāsains, tālab šķīdumā esošā vara daudzuma noteikšanai students nolēma izmantot tā spēju absorbēt redzamo gaismu. Viņš izmērīja šķīduma absorbciju, izmantojot fotometru. Parasti metālu šāļu šķīdumu molārie absorbcijas koeficienti ir mazāki par  $1000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Šajā uzdevumā lietojiet Bugēra-Lamberta-Bēra likumu:



$$\lg(I_0/I) = A = \epsilon c l$$

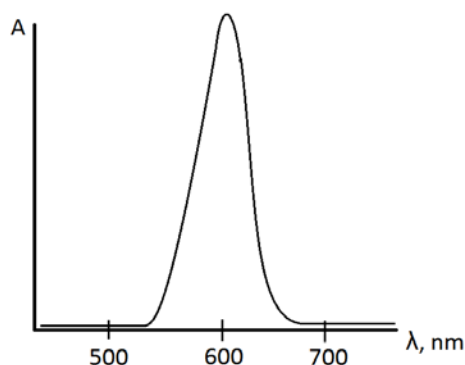
Savos mērījumos Gregorijs izmantoja fotometru, ar kuru mazākā iespējamā nomērāmā absorbcijas vērtība ir  $A=0,001$ .

- a) Kāda ir zemākā iespējamā vara sulfāta šķīduma koncentrācija, kādu iespējams noteikt ar šo iekārtu no [ja izmanto mērījumus pie  $\lambda=600 \text{ nm}$ , un  $\epsilon_{600}=3,25 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]?

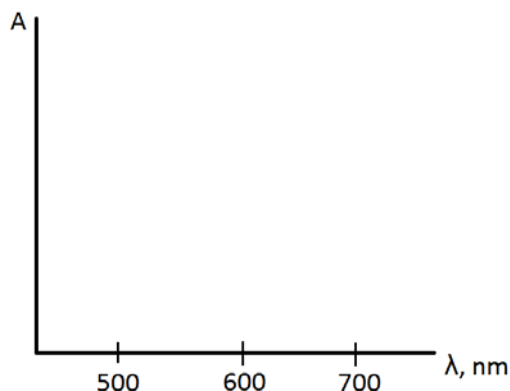
- b) Monohromatiska gaismas stara iegūšanai fotometros parasti izmanto gaismas filtrus. Kāda ir filtra krāsa, ja tas absorbē tikai violeto (390 nm) gaismu?

- zila  
 zaļa  
 violeto  
 sarkana

Zemāk redzamajā attēlā ir dota hipotētiska savienojuma X absorbcijas spektrs.



- c) Zemāk uzzīmējiet absorbcijas spektru filtram, kas būtu vispiemērotākais savienojuma **X** analīzēm! ‘Vispiemērotākais filtrs’ nozīmē, ka tad, kad filtrs tiek lietots, Lamberta-Bēra likums darbojas, un ir iespējams nomērīt zemākās iespējamās savienojuma **X** koncentrācijas, kā arī tiek iegūti vispareizākie rezultāti.

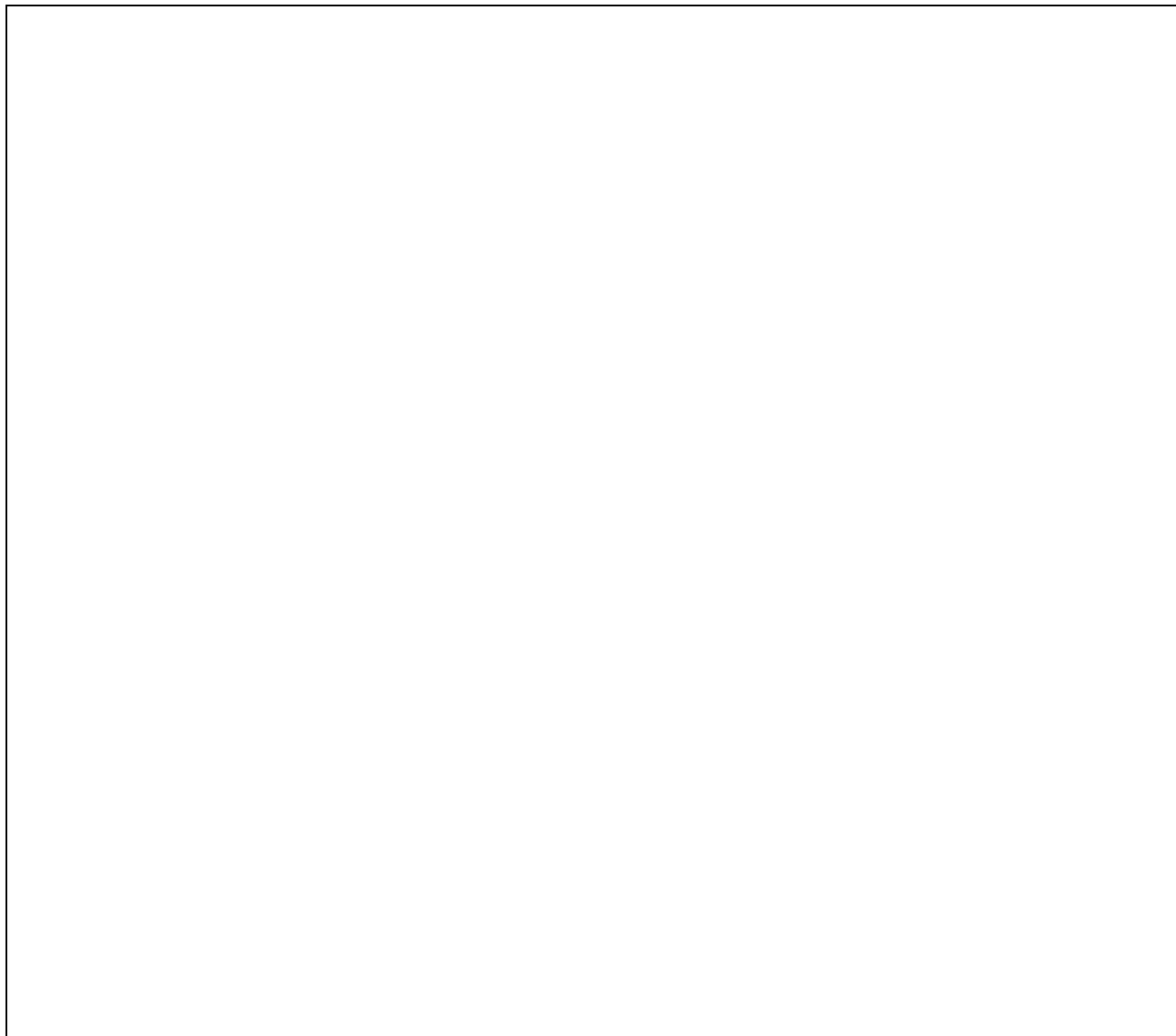


Lai šķīdumā **A** noteiktu vara koncentrāciju, Georgijs izmantoja ‘piedevu metodi’. Sākumā Georgijs nomērīja šķīduma **A** absorbciju, lietojot 3,00 cm kivetī un viļņu garumu  $\lambda=700$  nm. Fotometrs rādīja absorbcijas vērtību 0,240. Pieņemiet, ka sudraba joni redzamo gaismu neabsorbē.

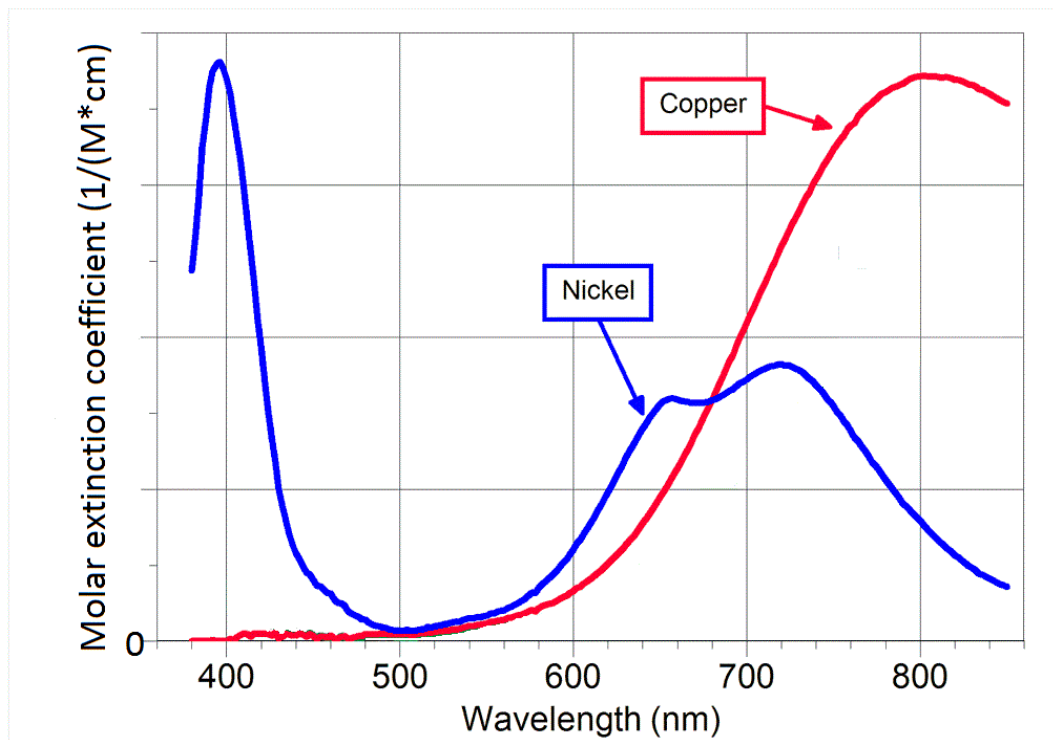
- d) Aprēķiniet kāda daļa (procentos) no sākotnējās gaismas intensitātes iziet cauri paraugam.

Pēc tam Georgijs iesvēra 5,12 g vara sulfāta pentahidrāta, izšķīdināja to 20 ml mērkolbā un atšķaidīja līdz atzīmei (nosauksim šo par šķīdumu **B**). Tad viņš pie 15 ml šķīduma **A** pievienoja 1 ml šķīduma **B** un izmērīja iegūtā šķīduma absorbciju 1,00 cm kivetē pie viļņu garuma  $\lambda=700$  nm. Fotometrs rādīja absorbcijas vērtību  $A=0,694$ .

e) Aprēķiniet vara masas daļu (procentos) analizētajā gredzenā.



Georgiju tik ļoti bija ieinteresējusi savas mātes juvelierizstrādājumu analīze, ka viņš nolēma noteikt arī mātes auskaru kvantitatīvo sastāvu. Šie auskari bija izgatavoti no monelmetāla (vara-niķeļa sakausējuma). Georgijs izšķīdināja auskara gabaliņu koncentrētā slāpekļskābē (nosauksim iegūto šķīdumu par šķīdumu **C**) nomērīja šķīduma **C** absorbciju 1,00 cm kivetē pie viļņu garumiem  $\lambda_1=400$  nm un  $\lambda_2=800$  nm. Tādā pat veidā viņš nomērīja arī absorbciju iepriekš pagatavotajam standartšķīdumam **D**, kurā  $[\text{Cu}^{2+}]=0.025$  M un  $[\text{Ni}^{2+}]=0.055$  M. Iegūtie rezultāti ir doti nākamajā lapā esošajā tabulā. Nākamajā lapā esošais attēls parāda vara un niķeļa jonu molārās absorbcijas atkarību no gaismas viļņu garuma. Niķeļa molārās absorbcijas koeficients pie gaismas viļņu garuma 800 nm ir  $\epsilon_{800}(\text{Ni}^{2+})=4.41 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .



Tabula. Šķīdumu **C** un **D** absorbcijas vērtība pie izmantotajiem  $\lambda$ .

| $\lambda$ ,<br>nm<br>Šķīdums | 400   | 800   |
|------------------------------|-------|-------|
| <b>C</b>                     | 0,765 | 0,548 |
| <b>D</b>                     | 0,894 | 0,638 |

f) Izmantojot augstāk dotos datus, aprēķiniet auskaru sastāvu (masas daļās procentos).

Gregorija draugs Pjotrs pastāstīja Gregorijam par metālu kompleksiem. Pjotrs norādīja, ka metālu koncentrācijas noteikšanai šķīdumos labāk ir lietot organiskos savienojumus, kas ar nosakāmajiem metālu joniem veido kompleksus. Neseno drošības noteikumu izmaiņu dēļ Georgija skola centās atbrīvoties no kancerogēnā kobalta(II) hlorīda. Tā nu Georgijs nogaidīja pareizo brīdi un apzināti savāca šo vielu, jo viņš bija nolēmis analizēt kobalta(II) komplekso savienojumu veidošanās reakcijas.

Komplekss starp Co(II) un ligandu R tika analizēts fotometriski. Šiem mērījumiem tika izmantots zaļš filtrs pie 550 nm (gaismas viļņu garums, kas atbilst kompleksa absorbcijas maksimumam). Pieņemiet, ka mērījumos gaismu absorbēja tikai un vienīgi komplekss. Šķīdumos ar atšķirīgu R koncentrāciju sākotnējā katjona koncentrācija bija  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mol/L. Tika iegūti šādi absorbcijas mērījumu rezultāti (1 cm kivetē):

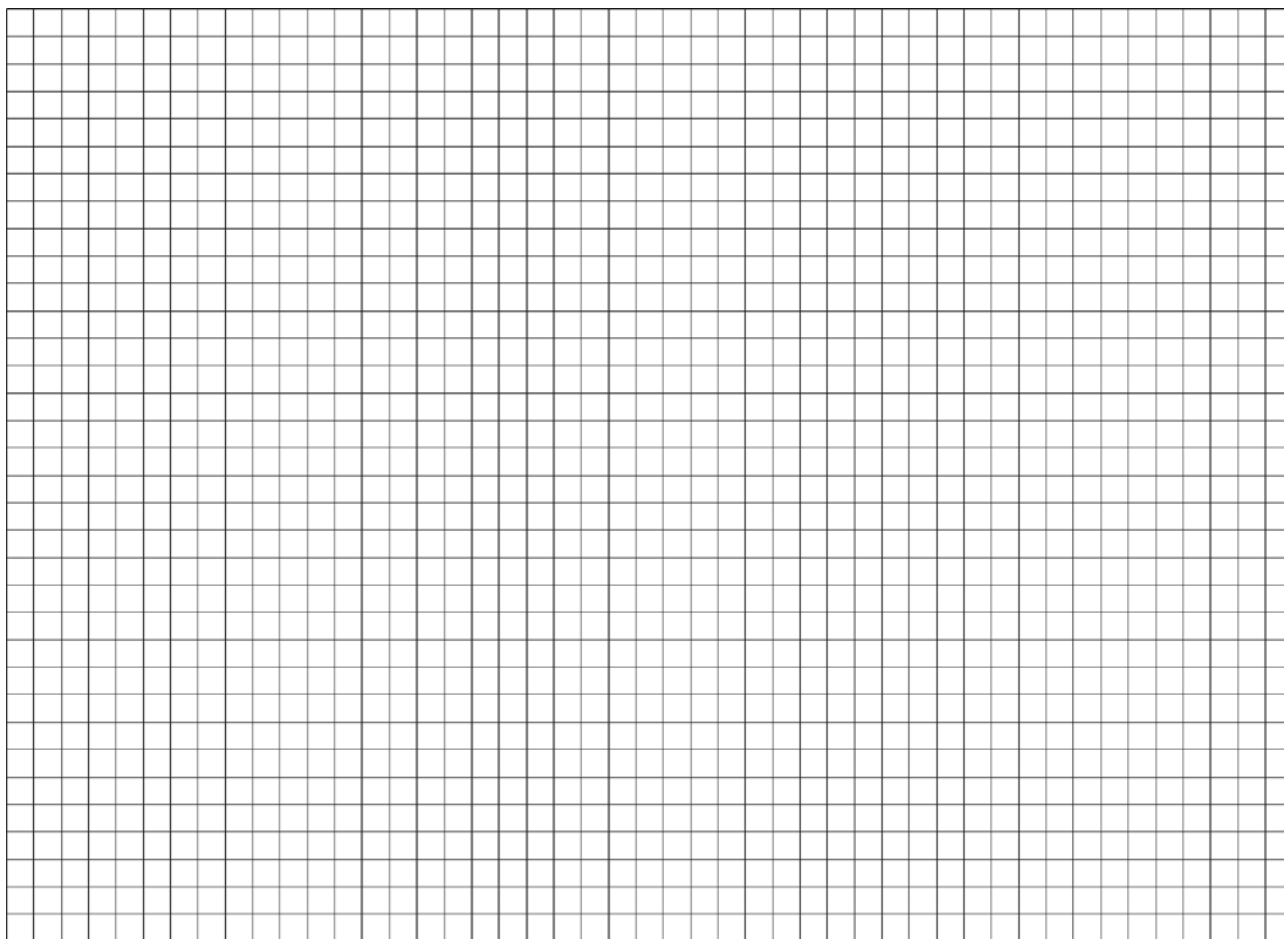
| Conc. R<br>(mol/L)<br>$\times 10^{-5}$ | Absorbance (A) |
|--|----------------|
| 1.50                                   | 0.106          |
| 3.25                                   | 0.232          |
| 4.75                                   | 0.339          |
| 6.25                                   | 0.441          |
| 7.75                                   | 0.500          |
| 9.50                                   | 0.523          |
| 11.5                                   | 0.529          |
| 12.5                                   | 0.531          |
| 16.5                                   | 0.529          |
| 20.0                                   | 0.530          |



Vārds:

Kods:

- g) Uzzīmējiet grafiku, kas attēlo absorbcijas atkarību no R koncentrācijas un nosakiet liganda : katjona attiecību izveidotajā kompleksā.



- h) Izmantojot datus no g) punkta, nosakiet molārā absorbcijas koeficienta  $\epsilon_{550}$  vērtību šim kompleksam.

- i) Kurš no zemāk dotajiem apgalvojumiem vislabāk apraksta kompleksu izmantošanas priekšrocības fotometrijā:

- tiek palielināta analīta molekulārā masa;
- tiek palielināta analīta šķīdība;
- tiek palielināts analīta molārais absorbcijas koeficients;
- viss iepriekšminētais.

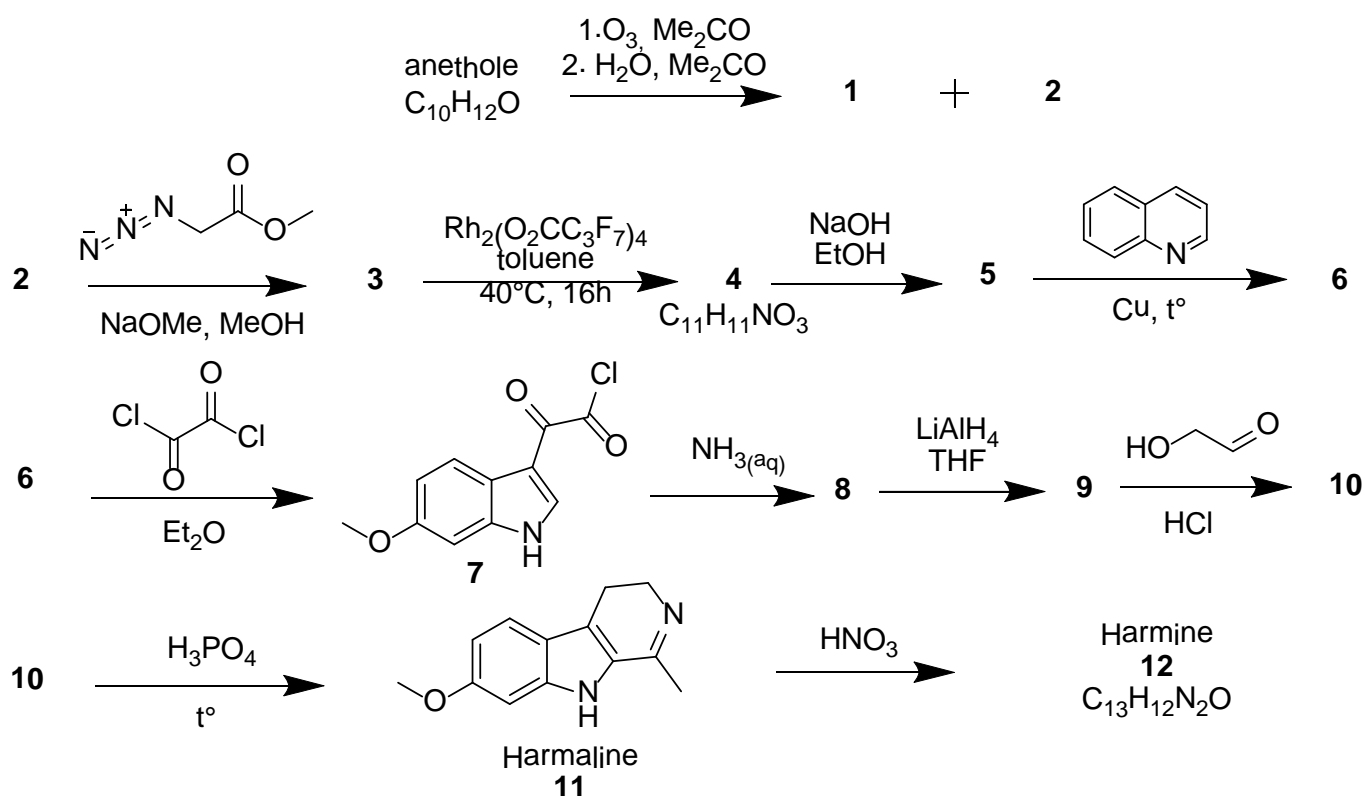
6. uzdevums. *Ayahuasca*

(10 punkti)

*Ayahuasca* ir medicīniskais līdzeklis, ko gatavo no auga *B. cappi*. To lieto orāli tradicionālajos rituālos Dienvidamerikā. Šo līdzekli var sajaukt ar lapām, kas satur DMT, lai panāktu pavisam citu – apreibinošu efektu. *N,N*-dimetiltriptamīns (DMT) ir psihoaktīva viela, kas pieder triptamīnu grupai, un tās strukturālie analogi ir serotonīns un melatonīns. Interesanti, ka orālā ceļā ieņemts DMT tiek sadalīts enzīma monoamīnoksidāzes ietekmē. Šo procesu sauc par dezamināciju, turklāt, tas tiek ātri orāli deaktivēts, ja vien DMT netiek kombinēts ar monoamīnoksidāzes inhibitoru.

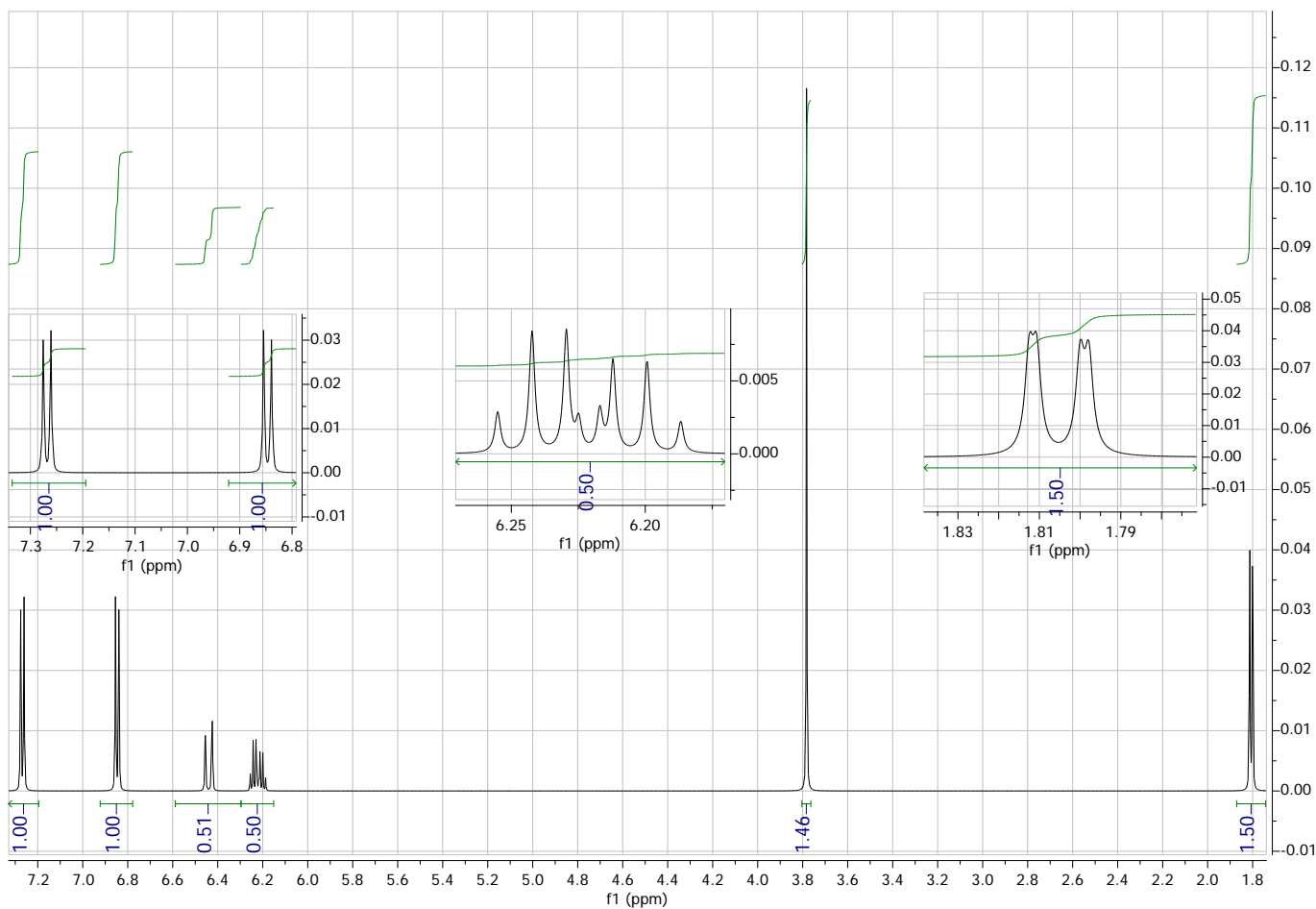


*Harmala* alkaloidi ir monoamīnoksidāzes inhibēt spējīgi *beta*-karbolīni. Divi no trīs visvairāk pētītajiem *Harmala* alkaloidiem augā *B. cappi* ir harmīns un harmalīns. Šajā uzdevumā Jums jāpabeidz harmīna un harmalīna sintēžu ceļi, kas iesākti zemāk.



*Piezīmes:* anetolam var būt *cis* un *trans* izomēri; produkti **1** un **2** ir aromātiski savienojumi;  $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_4$  tiek lietots kā intramolekulārs reakcijas katalizators; savienojumam **5** ir plata josla IS spektrā ( $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ ), turpretī savienojumam **6** tās nav.

- a) Izpētiet  $^1\text{H}$  NMR spektru (dots nākamajā lapā) sākuma savienojumam – anetolam. Uzzīmējiet molekulu, protoniem norādiet atbilstošos spektra signālus (atbilstošās ķīmiskās nobīdes), kā arī atzīmējiet signālu multiplicitāti (*s* singletam, *d* dupletam, *dd* dupletam vai dupletiem u.t.t.).



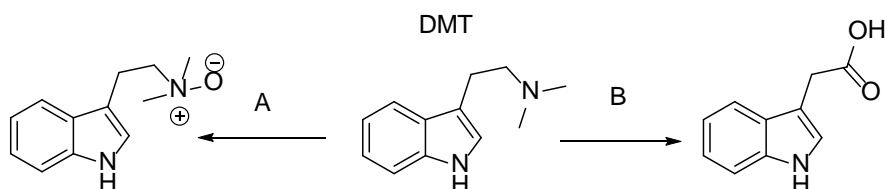
b) Iesakiet alternatīvu sintēzi *p*-anīsaldehīdam (savienojums **2**). Lietojiet *p*-krezolu (4-metilfenolu) kā pirmo izejvielu.

c) Nosauciēt attīrīšanas metodi, kuru varētu lietot, lai atdalītu savienojumu **1** un **2** maisījumu.

d) Identificējiet savienojumus **1 – 6, 8 – 10** un **12** un uzzīmējiet to struktūrformulas.

|           |                                  |           |
|-----------|----------------------------------|-----------|
| <b>1</b>  | <b>2</b>                         | <b>3</b>  |
| <b>4</b>  | <b>5</b>                         | <b>6</b>  |
| <b>8</b>  | <b>9</b>                         | <b>10</b> |
| <b>12</b> | <i>Draw something nice here:</i> |           |

DMT mutē metabolizējas vismaz divos dažādos veidos. Vienā no tiem piedalās monoamīnoksidāze un aldehīddehidrogenāze (MAO-ADH), un tiek iegūts viens produkts. Otrā tiek iegūts cits produkts. Abi produkti doti zemāk.



e) MAO-ADH enzīmi piedalās pārvērtībās:

A

abās

B

nevienā