Atlases kontroldarbs uz Baltijas valstu olimpiādi 2015

ATBILDES / ATRISINĀJUMI

Rīga, 2015. gada 11. aprīlis

Pavisam atlases kontroldarbā ir 5 daļas: 1) vispārīgā ķīmija (25%); 2) neorganiskā ķīmija (15%); 3) analītiskā ķīmija (15%); 4) fizikālā ķīmija (20%); 5) organiskā ķīmija (25%). Laiks katras daļas izpildei - 60 min.

1. daļa – Vispārīgā ķīmija

Nr.p.k.	A	B	C	D	E	Nr.p.k.	A	B	C	D	E
1.		X				26.				X	
2.					X	27.		X			
3.			X			28.			X		
4.			X			29.					X
5.		X				30.	X				
6.				X		31.		X			
7.					X	32.				X	
8.				X		33.			X		
9.		X				34.				X	
10.		X				35.		X			
11.			X			36.					X
12.	X					37.	X				
13.					X	38.		X			
14.				X		39.	X				
15.			X			40.				X	
16.					X	41.				X	
17.			X			42.		X			
18.		X				43.			X		
19.				X		44.				X	
20.	X					45.				X	
21.					X	46.		X			
22.			X			47.				X	
23.				X		48.			X		
24.		X				49.					X
25.					X	50.	X				

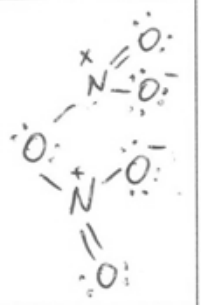
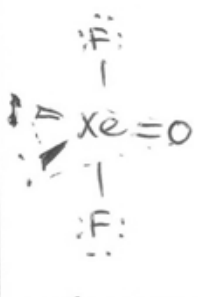
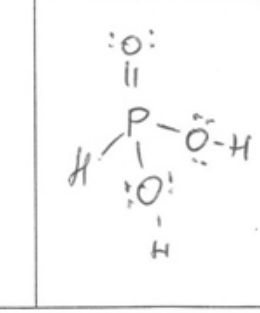
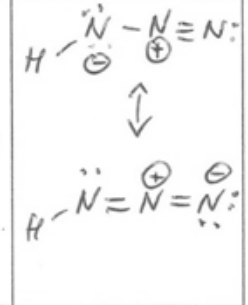
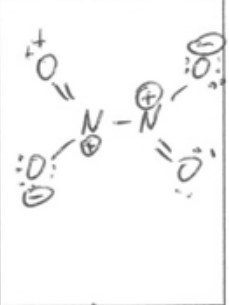
** Uzdevumus var apskatīt citā datnē.*

2. daļa – Neorganiskā ķīmija (15%)

2.1.uzdevums

↙ drīzāk zīmēt rezonanses formā!

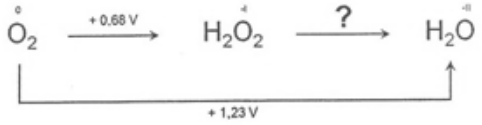
Attēlojiet Luisa (angļu val. Lewis) struktūras šādiem savienojumiem, parādiet arī nedalītos elektronu pārus uz visiem atomiem! [15 punkti]

N_2O_5	$XeOF_2$	H_3PO_3	HN_3	N_2O_4
				

pa nov e⁻ tad par katru 2p., pa neparastas saites 0 p., pa trīsc. pozīcijas saites, tad 1 p.

2.2.uzdevums

a) Zemāk dota skābekļa Latimēra diagramma. Aprēķiniet (parādot aprēķinu gaitu) kāds ir ūdeņraža peroksīda reducēšanās potenciāls. [5 punkti]



$E^\circ = 1,78\ V$

↖ 4p. par atbildi, 1p. par aprēķinu

b) Izmantojot iepriekš aprēķināto redokspotenciāla vērtību, ar aprēķiniem pierādiet, vai termodinamiski ir iespējama ūdeņraža peroksīda sadalīšanās 25°C temperatūrā (standartapstākļos). Ja gadījumā nevarējāt izrēķināt a) jautājumu, varat uzskatīt, ka ūdeņraža peroksīda reducēšanās potenciāls ir +1,50 V (nav patiesā vērtība). [5 punkti]

$EDS = -0,68 + 1,78$ vai $1,50 > 0$ pa ir iespējama.

↑ 1p. par atbildi

$\Delta G < 0$ (vai) ↑

$\Delta G = -nFEDS$ ← 4p. par snaudzīmi.

2.3.uzdevums

a) Izlikt koeficientus šādā oksidēšanās-reducēšanās reakcijas vienādojumā: [3 punkti]

$$14\ HCl + 1\ K_2Cr_2O_7 \rightarrow 2\ KCl + 2\ CrCl_3 + 7\ H_2O + 3\ Cl_2\uparrow$$

0,5 x 6

b) Uzrakstīt oksidēšanās un reducēšanās pusreakciju vienādojumus jonu formā: [2 punkti]

oksidēšanās process: $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2\uparrow$

reducēšanās process: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

por reakc. +1 +1

c) Zināms, ka reducēšanās standartpotenciāls redokspārim $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ ir $E_0 = +1,33$ V ja pH = 0. Aprēķiniet, kāds ir dihromātjonu reducēšanās potenciāls, ja pH = 5,5 [3 punkti]

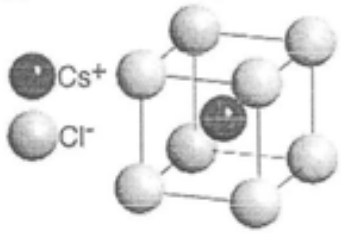
$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}} = 1,33 - \frac{8,314 \cdot 298}{6 \cdot 96500} \ln \frac{1}{(10^{-5,5})^{14}}$$

$$= 1,33 - 0,76 = 0,57\ V$$

1 p. - por vienādojumu
2 p. - par aprēķiniem

2.4.uzdevums

Attēlā zemāk ir parādīta cēzija hlorīda kristāliskā struktūra. Zināms, ka elementāršūnas režģa parametrs ir a = 4,123 Å. Aprēķiniet cēzija hlorīda kristāla blīvumu! Molmasas: Cs = 132,9 g/mol, Cl = 35,45 g/mol. [3 punkti]



1 p.

$Z_{CsCl} = 1$

$m_0(CsCl) = \frac{132,9 + 35,45}{N_A} = 2,8 \cdot 10^{-22}$ g } 0,5+0,5 (1 p.)

$V^\circ = (4,123 \cdot 10^{-8})^3 = 7 \cdot 10^{-23}$ g/l

$\rho = \frac{m_0}{V_0} = 4,0 \cdot 3,995 \cdot 10^{3}$ g/cm³ ≈ 4 g/cm³

2.4.uzdevums [10 punkti]

3,574 g cietvielas A ar slāpekļa masas daļu 17,27% karsēja 700,0°C līdz konstantai masai. Reakcijas gaitā izdalījās 1,759 L gāzes, ko laida caur kalcija hidroksīda suspensiju (kaļķu pienu). Šķidrums palika dzidrs. Neizreaģējošo gāzi savāca, sadedzināja skābekļa pārākumā un atkal laida caur kaļķu pienu. Izkrita 1,103g nogulšņu.

Cietus reakcijas produktus, kuru masa ir 2,957g, izšķīdināja ūdenī un sadalīja šķīdumu divās daļās. Vienai daļai pievienoja bārija hlorīda, otrai – nātrija perhlorāta šķīdumu. Izgulsnējās 1,087g un 2,289g vielas attiecīgi.

a) Veikt nepieciešamos aprēķinus un noteikt vielu A (spiediens – 1 atm = 101,325 kPa, universālā gāzu konstante – 8,314 J/(mol*K).

b) Uzrakstīt visus minētos reakciju vienādojumus.

(2.5.uzdevuma risinājumu skat. nākamajā lapā)

Uždavinys.

$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

$m_{CaCO_3} = 1,103\,g$

$M_{CaCO_3} = 100,1\,g/mol$

$n_{CO_2} = \frac{m_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3}} = \frac{1,103\,g}{100,1\,g/mol} = 0,01102\,mol$

$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$

$n_{CO_2} = n_{CO}$

$pV = nRT$

$V_{CO} = \frac{n_{CO}RT}{p} = \frac{0,01102\,mol \cdot 8,3144\,J/(mol \cdot K) \cdot 973,}{101325\,Pa}$

$1000\,l = 0,8799\,l$

$1\,m^3$

$V_? = V - V_{CO} = 1,759\,l - 0,8799\,l = 0,8791\,l$

$V_{CO} \approx V_? \Rightarrow n_{CO} \approx n_?$

$m_{?+CO} = m - m_{CaCO_3} = 3,514\,g - 2,957\,g = 0,617\,g$

$m_{CO} = M_{CO} \cdot n_{CO} = 28,01\,g/mol \cdot 0,01102\,mol = 0,3087\,g$

$M_{CO} = 28,01\,g/mol$

$m_? = m_{?+CO} - m_{CO} = 0,617\,g - 0,3087\,g = 0,3083\,g$

$M_? = \frac{m_?}{n_?} = \frac{0,3083\,g}{0,01102\,mol} = 27,98\,g/mol \approx 28\,g/mol$

iespėjas; $A \xrightarrow{t^\circ} CO + N_2 + \ldots$

CO – jauja

C_2H_4 – nesiorg.; neįspėjam, termiškai stabilaties neorg. v.

N_2 –

$BaCl_2 + CO_3^{2-} \rightarrow 2Cl^- + BaCO_3\downarrow$

$m' = 1,4785\,g$

$m_{BaCO_3} = 1,0871\,g$

$M_{BaCO_3} = 197,3\,g/mol$

$n_{CO_3^{2-}\,(par.)} = \frac{1,0871\,g}{197,3\,g/mol} = 5,509 \cdot 10^{-3}\,mol$

$n_{CO_3^{2-}\,(total)} = n_{CO_3^{2-}\,(par.)} \cdot 2 = 0,01102\,mol$

$n_{CO} = n_{CO_3^{2-}} \Rightarrow A \xrightarrow{t^\circ} CO + N_2 + CO_3^-$

$K^+ + NaClO_4 \rightarrow Na^+ + KClO_4\downarrow$

$m' = 1,4785\,g$

$m_{KClO_4} = 3,052\,g$

$M_{KClO_4} = 138,5\,g/mol$

$n_{K^+\,(par.)} = \frac{m_{KClO_4}}{M_{KClO_4}} = \frac{3,052\,g}{138,5\,g/mol} = 0,02204\,mol$

$n_{K^+\,(total)} = n_{K^+\,(par.)} \cdot 2 = 0,02204\,mol \cdot 2 = 0,04408\,mol$

$n_{K^+} : n_{CO} = 1 : 1 \Rightarrow A \xrightarrow{t^\circ} 4K^+ + CO_3^- + CO + N_2$

$\Rightarrow A \rightarrow K_2CO_3 + CO + N_2 + 2K^+$

$m^* = 2,951\,g$

$M_{K^+} = 39,10\,g/mol$

$m_{K^+} = n_{K^+} \cdot M_{K^+} = 0,04408\,mol \cdot 39,10\,g/mol = 1,1235\,g$

$M_{CO_3^{2-}} = 60,01\,g/mol$

$m_{CO_3^{2-}} = n_{CO_3^{2-}} \cdot M_{CO_3^{2-}} = 0,01102\,mol \cdot 60,01\,g/mol = 0,6613\,g$

$m_x = m^* - m_{K^+} - m_{CO_3^{2-}} = 2,951\,g - 1,1235\,g - 0,6613\,g = 0,5122\,g$

$\omega_N = 17,27\%$ $\quad M_N = 14,01\ g/mol$

$m = 3,574\ g$ $\quad M_A = \frac{M_N}{\omega_N} \cdot x = \frac{14,01\ g/mol \cdot x}{17,27\%} =$

$= 81,12\ g/mol \cdot x$

$m_N = m \cdot \omega_N = 3,574\ g \cdot 17,27\% = 0,61742\ g$

$n_{N_2} = 0,01102\ mol$

$M_{N_2} = 28,02\ g/mol$

$m_{N_2} = n_{N_2} \cdot M_{N_2} = 0,3088\ g$

$m_N' = m_N - m_{N_2} = 0,61742\ g - 0,3088\ g = 0,3084\ g$

$m_N' \propto m_{N_2} \Rightarrow n_N' = 2 n_{N_2} = 0,01102\ mol \cdot 2 =$

$= 0,02204\ mol$

~~$m_y = m - m_N - m_{CO_3} - m_K =$~~

$m_y = m_x - m_N' = 0,57222\ g - 0,3084\ g = 0,2638\ g$

$A \longrightarrow K_2CO_3 + CO + N_2 + 2K^+ + 2(N) + X$

$\Rightarrow$

$A = K_4C_2N_4O_4X \qquad n = 0,01102\ mol$

Tā kā N ar K $\Rightarrow$ sāls ciāniņš

$M_y = \frac{m_y}{n} = \frac{0,2638\ g}{0,01102\ mol} = 23,94\ g/mol \Rightarrow$

iespējas: 2C $\Rightarrow$

~~$A = K_4C_4N_4O_4$~~ $\Rightarrow$ $HKOCN$ - kālija cianāts

$HKOCN \xrightarrow{700°C} K_2CO_3 + 2KCN + CO + N_2$

3. daļa – Analītiskā ķīmija (15%), jānodod visas lapas

3.1.uzdevums [20 punkti], **A daļa**

2.1 Species which reacts first is A^{2-}.

The product is HA^-.

2.2 n(product) = $1.00 \times 0.300 = 0.300$ mmol

2.3 $HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$

2.4 At *pH* 8.34 which is equal to $(pK_{a1} + pK_{a2}) / 2$ all A^- are protonated as HA^- .

Therefore $n(A^{2-})$ initially present in the solution = $0.300 \times 10.00 = 3.00$ mmol

At *pH* = 10.33, the system is a buffer in which the ratio of $[A^{2-}]$ and $[HA^-]$ is equal to 1.

Thus

$[HA^-]_{initial} + [HA^-]_{formed} = [A^{2-}]_{jnitial} - [HA^-]_{formed}$

$n(HA^-)_{initial}$ = 3.00 – 0.300 – 0.300 mmol = 2.40 mmol

$n(Na_2A)$ = <u>3.00 mmol</u>

n(NaHA) = <u>2.40 mmol</u>

2.5 Total volume of HCl required = $[(2 \times 3.00) + 2.40] / 0.300 = 28.00$ cm^3

<u>PART B</u>

2.6 Solution III is the indicator solution at 1×10^{-5} M in a solution containing 1.0 M CH_3COOH.

To obtain the absorbance of the solution, it is necessary to calculate the concentration of the basic form of the indicator which is dependent on the $[H^+]$ of the solution.

$[H^+]$ of solution III = $\sqrt{K_a c} = \sqrt{1.75\times10^{-5}\times1.0} = 4.18\times10^{-3}$

$$K_{In} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_{In}}{[H^+]} = \frac{1\times10^{-3.38}}{1\times10^{-2.38}} = 0.100$$

Since $[HIn] + [In^-] = 1\times10^{-5}$

$10\,[In^-] + [In^-] = 1\times10^{-5}$

$[In^-] = 0.091\times10^{-5}$

Absorbance of solution III = $\frac{0.091\times10^{-5}}{1.00\times10^{-5}}\times 0.300 = 0.027$

2.7 All the chemical species present in the solution resulting from mixing solution II and solution III at 1 : 1 volume ratio (apart from H^+, OH^- and H_2O) are the following: CH_3COOH , CH_3COO^-, Na^+ , HIn , In^-.

2.8 When solutions II and III are mixed at 1 : 1 volume ratio, a buffer solution of 0.05 M CH_3COO^- / 0.45 M CH_3COOH is obtained.

$[H^+]$ of the mixture solution = $K_a\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 1.75\times10^{-5}\times\frac{0.45}{0.05} = 15.75\times10^{-5}$

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_{In}}{[H^+]} = \frac{1\times10^{-3.38}}{15.75\times10^{-5}} = 2.65$$

Since $[HIn] + [In^-] = 1\times10^{-5}$

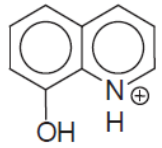
$\frac{[In^-]}{2.65} + [In^-] = 1\times10^{-5}$

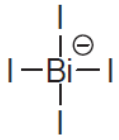
$[In^-] = 0.726\times10^{-5}$

Absorbance of solution = $\frac{0.726\times10^{-5}}{1.00\times10^{-5}}\times 0.300 = 0.218$

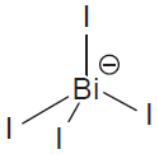
3.2.uzdevums [11 punkti]

2.1 a)





or



Cation Anion

b)

The oxidation number of bismuth in 8-hydroxyquinolinium tetraiodobismuthate: **III**

2.2 The smallest mass of bismuth determined reliably by Berg method, 12.1 mg.
Molar mass of the precipitate is 862.7 g, which contains 209.0 g of bismuth. Thus, 0.0500 g of the precipitate correspond to 1.21×10^{-2} g = 12.1 mg of bismuth.

2.3 $Bi^{3+} + [Cr(SCN)_6]^{3-} \longrightarrow Bi[Cr(SCN)_6]$.

2.4 $2\ Bi[Cr(SCN)_6] + 6\ HCO_3^- \longrightarrow (BiO)_2CO_3 + 2\ [Cr(SCN)_6]^{3-} + 3\ H_2O + 5\ CO_2$
or
$2Bi[Cr(SCN)_6] + HCO_3^- + 5\ OH^- \longrightarrow (BiO)_2CO_3 + 2\ [Cr(SCN)_6]^{3-} + 3\ H_2O$ etc.
(variations are possible)

2.5 $[Cr(SCN)_6]^{3-} + 24\ I_2 + 24\ H_2O \longrightarrow Cr^{3+} + 6\ SO_4^{2-} + 6\ ICN + 42\ I^- + 48\ H^+$

2.6 $ICN + I^- + H^+ \longrightarrow I_2 + HCN$

2.7 a)

$3\ Br_2 + I^- + 3\ H_2O \longrightarrow IO_3^- + 6\ Br^- + 6\ H^+$

b)

$Br_2 + HCN \longrightarrow BrCN + Br^- + H^+$

2.8 $Br_2 + HCOOH \longrightarrow 2\ Br^- + CO_2 + 2\ H^+$

2.9 a)

$IO_3^- + 5\ I^- + 6\ H^+ \longrightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O$

b)

$BrCN + 2I^- + H^+ \longrightarrow I_2 + HCN + Br^-$

2.10 a)

228 moles of thiosulphate correspond to 1 mole of bismuth.

b)

The least mass of bismuth, $1.83 \cdot 10^{-3}$ mg

Solution:

a)

Titration of iodine by thiosulphate involves the reaction:

$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$.

Assume that the initial solution contained 1 mole of Bi. In the reaction 5 each mole of Bi leads to the formation of 42 moles of iodide (for convenience divide all coefficients of reaction 4 by 2), of which 6 moles of iodide-ion was consumed in reaction 2.6. Thus, 36 moles of iodide was consumed in reaction 2.7a) to give 36 moles of IO_3^-, which in reaction 2.9a) gave $36 \times 3 = 108$ moles of I_2, which take $108 \times 2 = 216$ moles of thiosulphate for titration. However, that is not all. Indeed, 6 moles of HCN are generated per mole of Bi^{3+} according to reactions 2.5 and 2.6. The oxidation of HCN by bromine in reaction 2.7b) gives 6 moles of BrCN, which in its turn in reaction 2.9b) gives 6 moles of iodine taking 12 more moles of thiosulphate. Thus, total amount of thiosulphate is 216 + 12 = 228.

b)

1.00 cm^3 of 0.00200 M thiosulphate solution contains 2.00×10^{-6} mole of $Na_2S_2O_3$, which corresponds to $209.0 \times 2.00 \times 10^{-6} / 228 = 1.83 \times 10^{-6}$ g = 1.83×10^{-3} mg = = 1.83 μg.

3.3.uzdevums [5 + 3 + 2 = 10 punkti]

a) Kādas hipotētiskas vielas A_2B disociācijas vienādojums ūdens šķīdumā ir šāds:

$A_2B(s) \rightarrow 2A^+(aq) + B^{2-}(aq)$

Aprēķiniet vielas A_2B šķīdību ūdenī (g/L), ja zināms, ka vielas molmasa ir 100 g/mol. Vielas šķīdības konstante $K_{sp} = 1{,}00 \cdot 10^{-10}$

$L_{sp} = [A^+]^2 \cdot [B^{2-}] = (2x)^2 \cdot x = 4x^3 = 1 \cdot 10^{-10}$

$x^3 = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-10}}{4}} = 2{,}92 \cdot 10^{-4}\ M$

$S = 2{,}92 \cdot 10^{-2}\ g/L$

b) Aprēķiniet tās pašas hipotētiskās vielas, kas minēta a) punktā šķīdību (g/L) ūdens šķīdumā, kurā jonu A^+ koncentrācija ir 0,100 M.

$(0{,}1 + 2x)^2 \cdot x = 1 \cdot 10^{-10}$

pieņem $2x << 0{,}1 \Rightarrow$

$x = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{0{,}01} = 1 \cdot 10^{-8}\ M \Rightarrow S = 1 \cdot 10^{-6}\ g/l$

c) šķīdība mazāka, līdzsvars nobīdās pa kreisi, kopējā jona efekts

3.4.uzdevums [10 punkti]

1) $\alpha = \frac{[H^+]}{C}$

$[H^+] = \sqrt{K_a C} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}01} = 0{,}000427\ M$

$\alpha = 4{,}24\% \Rightarrow 3p.$ (var un ir pareizi ieskaitīt pēc kvadrātneprecizitātes)

2) $i = 1 + 0{,}0424 \cdot (2 - 1) = 1{,}0424 \Rightarrow 2p.$

3) $\Delta T = \frac{i \cdot K_{kr.} \cdot n}{m_{šķīdin.}} = \frac{1{,}0424 \cdot 1{,}86 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{0{,}0996} = 0{,}0194672$

4) Pieņem, $V = 100\ mL$

$n_{CH_3COOH} = 0{,}01 \cdot 0{,}1 = 1 \cdot 10^{-3}\ mol$

$m_{CH_3COOH} = 0{,}6\ g$

$\Delta t(°C) = -0{,}195\ °C$

20

4. daļa – Fizikālā ķīmija (20%), jānodod visas lapas

4.1.uzdevums

Mazais Jānītis vēlējās noteikt reakcijas A + 2B → C ātruma konstanti un reakcijas pakāpi. Viņš izlasīja, ka to var izdarīt izmantojot Ostvalda pārākuma metodi, kad sagatavo reakcijas maisījumus ar dažādām vielu A un B sākotnējām koncentrācijām (c_0) un mēra reakcijas sākotnējo ātrumu (v_0).

Nr.p.k.	$c_{0,A}$, mol / L	$c_{0,B}$, mol / L	$v_{0,A}$, µmol / (L*s)
1.	0,10	0,15	2,2
2.	0,10	0,30	8,8
3.	0,20	0,30	8,8

1) Izmantojot tabulā dotos datus noteikt reakcijas parciālās pakāpes attiecībā pret vielām A un B un uzrakstīt reakcijas ātruma izteiksmi [3 punkti].

$v = k \cdot C_A^{0} \cdot C_B^{2}$ 1p. 2p. 1p. pareizi

korējo reakcijas pakāpe ir 2

2) Aprēķināt reakcijas ātruma konstanti un noteikt tās mērvienības! [2 punkti]

$k = \frac{2,2 \cdot 10^{-6}}{(0,15)^2} = 9,78 \cdot 10^{-5}$ 1p. $\frac{mol\ L^2}{L \cdot s \cdot mol^2}$ $\frac{L}{mol \cdot s}$ 1p.

3) Aprēķināt reakcijas pusperiodu (sekundēs) gadījumā, ja vielas B sākotnējā koncentrācija ir 0,50 mol/L. Atbildi izteikt normālformā ar diviem zīmīgajiem cipariem. [3 punkti]

$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$ 1p. $\frac{1}{0,25} - \frac{1}{0,5} = 9,78 \cdot 10^{-5} \cdot t$ 1p.

$t = 2,0 \cdot 10^{4}$ 1p.

4.2.uzdevums [2 + 6 = 8 punkti]

Profesors Molina no Masačūsetsas Tehnoloģiju institūra 1995. gadā ieguva Nobela prēmiju ķīmijā par atmosfērā notiekošo procesu pētījumiem. Viena no viņa pētītajām reakcijām bija skābā lietus veidošanās, kā rezultātā atmosfērā veidojas sērskābes tvaiki. Viņš piedāvāja divus sērskābes veidošanās mehānismus:

Mehānisms A : $H_2O(g) + SO_3(g) \rightarrow H_2SO_4(g)$

Mehānisms B : $2H_2O(g) + SO_3(g) \rightarrow H_2SO_4(g) + H_2O(g)$

a) Kādas būtu šo reakciju pakāpes katrā gadījumā, ja abas piedāvātās reakcijas ir vienkāršas ķīmiskās reakcijas? Reakciju pakāpes var noteikt pēc sadursmju teorijas.

A : 2. pakāpe 1p

B : 3. pakāpe 1p.

4.2.uzdevuma 2. daļas (b) risinājums

The steady state approximation gives:

The rate law here will be similar to that found for an enzymatic process which proceeds through a rapid reversible binding step followed by a slower reaction process.

$$\frac{d[SO_3 \cdot 2H_2O]}{dt} = k_1[SO_3][H_2O]^2 - k_{-1}[SO_3 \cdot 2H_2O] - k_2[SO_3 \cdot 2H_2O] = 0$$

Thus: $k_{-1}[SO_3 \cdot 2H_2O] + k_2[SO_3 \cdot 2H_2O] = k_1[SO_3][H_2O]^2$

and therefore: $[SO_3 \cdot 2H_2O] = \frac{k_1[SO_3][H_2O]^2}{k_{-1} + k_2}$

Also: $\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = k_2[SO_3 \cdot 2H_2O]$ and substituting from above yields

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = k_2[SO_3 \cdot 2H_2O] = \frac{k_1 k_2[SO_3][H_2O]^2}{k_{-1} + k_2}$$

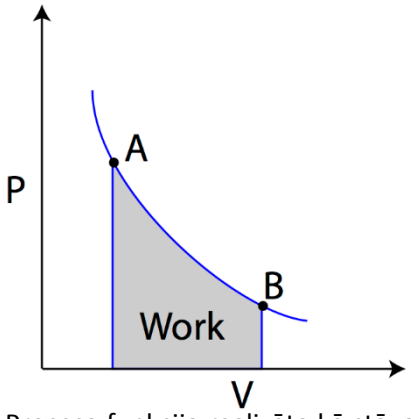
However, since $k_2 << k_{-1}$ the above reduces to:

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = \frac{k_1 k_2[SO_3][H_2O]^2}{k_{-1}} = K_{eq} k_2[SO_3][H_2O]^2 = k[SO_3][H_2O]^2$$

which is also third order

4.3. uzd. Pierādīt, ka darbs var būt arī stāvokļa funkcija.

Izotermisks, atgriezeniski realizēts gāzes izplešanās darbs.



Procesa funkcija realizēta kā stāvokļa funkcija, definējot vienu konkrētu ceļu, kā darbs var tikt veikts.

4.4. uzd.Šķīdinātāja molārās iztvaikošanas standartentropijas izmaiņa ir 86 J/mol*K. Šķīdinātāja viršanas temperatūra 101325 Pa spiedienā ir 384 K. (37p)

a) Aprēķināt Šķīdinātāja iztvaikošanas standartentalpijas izmaiņu.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$\Delta G = 0$$
$$\Delta H^0 = \Delta H = 33\ kJ/mol$$

b) Aprēķināt Šķīdinātāja piesātināta tvaika spiedienu 289, 320 un 380 K temperatūrās.

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{iztv}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0_{vir\check{s}}}\right)$$

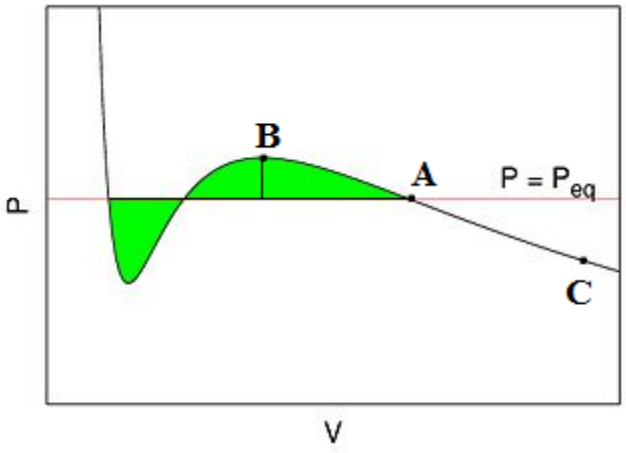
$$p_{tv} = 101325 * p$$

c) Van der Vālsa vienādojums ir $(p + n^2a/V^2)(V - nb) = nRT$. Izskaidrot, kāpēc nepieciešams ievest korekcijas ideālās gāzes stāvokļa vienādojumā, lai aprakstītu reālas gāzes?

1) Reālām gāzēm molekulas aizņem tilpumu
2) Starp molekulām pastāv pievilkšanās spēki

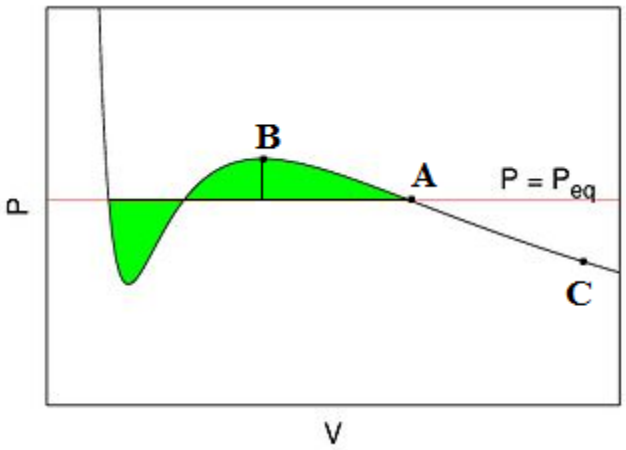
d) Kādā eksperimentā termostatētā traukā ar virzuli atradās Šķīdinātāja tvaiks. Tilpumu pakāpeniski samazināja, nepārtraukti mērot spiedienu traukā. Spiediens pieauga, līdz kādā brīdī, turpinot samazināt tilpumu, tas vairs nemainījās. Izskaidrot, lietojot grafiku.

Reālās gāzes var aprakstīt ar Van der Vālsa vienādojumu. Izoterma redzama attēlā.



Sākumā sistēma atradās punktā C. Samazinot tilpumu, spiediens pieauga, līdz punnktā A notika kondensācija un parādījās pirmie Šķīdinātāja pilieni. Tālāk, turpinot samazināt tilpumu, spiediens nemainījās, jo piesātināta tvaika spiediens katrā temperatūrā ir konstants. Mainījās tikai tvaika un šķidrās fāzes attiecība.

e) Kādā citā eksperimentā, samazinot tilpumu, spiediens pakāpeniski pieauga, līdz vienā brīdī tika novērots momentāns spiediena samazinājums. Turpinot samazināt tilpumu, spiediens nemainījās. Izskaidrot, lietojot grafiku.



Šajā gadījumā Šķīdinātāja tvaiks, saniedzot punktu A, nesāka kondensēties. Spiediens pieauga, un sistēma atradās metastabilā stāvoklī, ko raksturo punktu kopa uz līnijas AB. Tā kā sistēma ir termodinamiki nestabila, tad pārdzesētais tvaiks jebkurā brīdī varēja kondesēties (ne tikai punktā B, bet arī jebkurā citā punktā uz līnijas AB). Šādā gadījumā spiediens strauji kritās, līdz sasniedza piesātināta tvaika spiediena vērtību konkrētajam Šķīdinātājam dotajā temperatūrā.

4.5. uzd. Tallija joni ūdens šķīdumos var pastāvēt kā Tl^{+} un Tl^{+3}. Jodīdjoni var apvienoties ar joda molekulām, veidojot tri-jodīdjonus (I_3^-). Dažu noderīgu reakciju redox potenciāli:

$Tl^+(aq) + e^- = Tl(s)$ $E^o_1 = -0.336$ V

$Tl^{3+}(aq) + 3e^- = Tl(s)$ $E^o_2 = +0.728$ V

$I_2(s) + 2e^- = 2I^-(aq)$ $E^o_3 = +0.540$ V

Reakcijas $I_2(s) + I^-(aq) = I_3^-(aq)$ līdzsvara konstante ir $K_1 = 0.459$.

a) Aprēķināt redox potenciālus reakcijām:
$Tl^{3+}(aq) + 2e^- = Tl^+(aq)$ E^o_4

$$E_4^\circ = \frac{3E_2^\circ - E_1^\circ}{2} = 1.26\ \text{V}$$

$I_3^-(aq) + 2e^- = 3I^-(aq)$ E^o_5

$$E^o_5 = E^o_3 + 0.059/2\ \lg(1/K_1) = 0.550\ \text{V}$$

b) Uzrakstīt empīriskās formulas visiem iespējamajiem neitrāliem savienojumiem, ko veido viens tallija jons un jebkāds skaits jodīd vai tri-jodīd jonu.

TlI, TlI_3, TlI_5, TlI_7, TlI_9

Vai ir kādas empīriska formula, kas ir vienāda diviem dažādiem savienojumiem?

$Tl^{3+}(I^-)_3$

$Tl^+(I_3^-)$

Kurš no diviem izomēriem ir stabils standartapstākļos? Uzrakstīt izomerizācijas reakcijas vienādojumu.

More stable: $Tl^+(I_3^-)$ as $E^o_4 > E^o_5$ or E^o_3,

Isomerisation: $Tl^{3+} + 3I^- = Tl^+ + I_3^-$

$TlI_3 = Tl(I_3)$

Reakcijas līdzsvaru var nobīdīd kompleksveidošanās blakusreakcija. Summārā kompleksveidošanās konstante reakcijai $Tl^{+3} + 4I^- = TlI_4^-$ ir $\beta = 10^{35.7}$.

c) Uzrakstīt reakcijas vienādojumu, kas notiek, ja šķīdumam ar stabilāko izomēru pievieno KI. Aprēķināt līdzsvara konstanti šai reakcijai.

Reaction: $Tl^+ + I_3^- + I^- \rightarrow TlI_4^-$

This reaction could be regarded as sum of three reactions:
$Tl^+(aq) \rightarrow Tl^{3+}(aq) + 2e^-$ $\quad -E^\circ_4 = -1.26$ V, thus $\Delta_r G_4^\circ = nFE_4^\circ = 243.1$ kJ/mol
$I_3^-(aq) + 2e^- \rightarrow 3I^-(aq)$ $\quad E^\circ_5 = 0.550$ V, thus $\Delta_r G_5^\circ = -nFE_5^\circ = -106.1$ kJ/mol
$Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ $\quad \beta_4 = 10^{35.7}$ thus $\Delta_r G_6^\circ = -RT \ln\beta_4 = -203.8$ kJ/mol
The net free enthalpy change is $\Delta_r G_7^\circ = \Delta_r G_4^\circ + \Delta_r G_5^\circ + \Delta_r G_6^\circ = -66.8$ kJ/mol

Thus $K_2 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_7}{RT}\right) = 4.96 \cdot 10^{11}$

Ja šķīdumam ar stabilāko izomēru pievieno stipru bāzi, rodas melnas nogulsnes. Pēc filtrēšanas un žāvēšanas, viela satur 89.5% tallija (w/w).

d) Kāda ir savienojuma empīriskā formula? Uzrakstiet reakcijas vienādojumu, kas apraksta savienojuma veidošanos.

Supposing that the substance contains Tl and an anion, the formula of the compound is Tl_aX_b and the following equation holds:

$$\frac{a \cdot 204.4}{a \cdot 204.4 + bM_X} = 0.895$$

From the values b = 1, 3 and a = 1, 2, 3 only b = 3, a =2 gives a realistic M_X = 16.0 g/mol.
X is oxygen.

$$2\ TlI_3 + 6\ OH^- \rightarrow Tl_2O_3 + 6\ I^- + 3\ H_2O$$

4.6. uzd. Dažādu izotopu ķīmiskās īpašības parasti ir identiskas, ja vien relatīvā molekulmasa nemainās ļoti daudz.

a) Kāda būtu maksimālā molekulmasas maiņa procentos, ja neitrālā molekulā viens no atomiem tiktu aizvietots ar tā izotopu?

100%, $H_2 \rightarrow HT$

Šķidrā bromā nepārtraukti noris šāda reakcija: $^{79}Br_2 + {}^{81}Br_2 = 2\,{}^{79}Br{}^{81}Br$.

b) Kādas ir šo daļiņu moldaļas bromā, ja dabā broms-79 un broms-81 pastāv vienādā attiecībā?

Let us suppose that 1 mol bromine contains p and $(1-p)$ mole of the two isotopes.
The mole fraction of the various molecules is: p^2, $(1-p)^2$, $2\,p(1-p)$.
At natural abundance the mole fractions are 0.25, 0.25 and 0.5.

c) Kāda ir procesa līdzsvara konstantes vērtība, izteikta moldaļās?

$$K = \frac{[{}^{79}Br\,{}^{81}Br]^2}{[{}^{79}Br_2][{}^{81}Br_2]} = 4$$

d) Kāda ir reakcijas molārā standartentropijas izmaiņa, ja ņem vērā, ka ķīmiskās īpašības visām trim molekulām ir identiskas?

The chemical identity of the molecules means that $\Delta_r H^\circ$ for this reaction is zero.
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$
$\Delta_r S^\circ = R \ln 4 = 11.52 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

e) Aprēķināt reakcijas Gibsa enerģiju 300 un 660 K temperatūrās. (4p)

-3458 J/mol (300 K)
-7607 J/mol (660 K)

f) 5 L traukā ievadīja 0.55 mol $^{79}Br_2$ un 2.0 mol $^{81}Br_2$. Kādas ir visu vielu koncentrācijas līdzsvarā 300 un 660 K? (8p)

	$^{79}Br_2$	+	$^{81}Br_2$	=	$2\,^{79}Br^{81}Br$
Sākumā	0.55 mol		2.0 mol		0 mol
Izmaiņa	$-x$ mol		$-x$ mol		$+2x$ mol
Līdzsvarā	$0.55-x$ mol		$2.0-x$ mol		$0+2x$ mol
	$\frac{0.55-x}{5}$ mol/L		$\frac{2.0-x}{5}$ mol/L		$\frac{2x}{5}$ mol/L

$$K = \frac{(0.4x)^2}{(0.11-0.2x)(0.4-0.2x)} = 4$$

$x = 0.43$

c(broms-79) = 0.024 M
c(broms-81) = 0.31 M
c(broms-79-broms-81) = 0.17 M

NB! Visās temperatūrās koncentrācijas pie šādiem nosacījumiem būs vienādas, jo (tā kā ΔH reakcijai ir 0) līdzsvara konstante nav atkarīga no temperatūras.

5. daļa – Organiskā ķīmija (25%)

5.1.izdevums

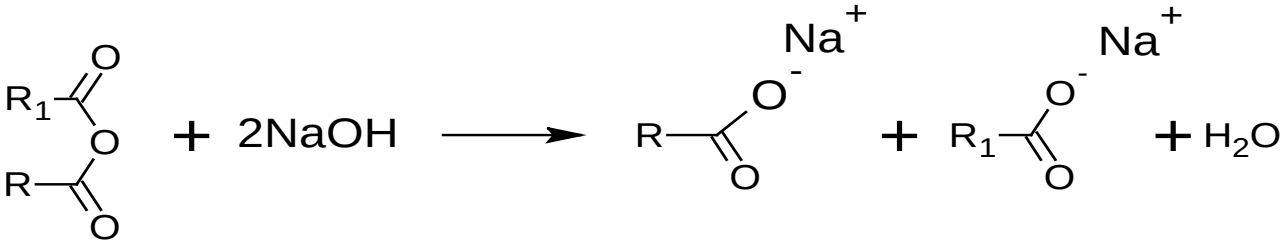
Lai neitralizētu ūdens šķīdumu, kurš izveidojās hidrolizējot 1,000 g kāda anhidrīda **X**, patērēja 22,73 ml 1M NaOH.

1) Noteikt vielu X.

2) Uzzīmēt vielas X struktūrformulu.

*3) Piedāvāt vielas **X** sintēzes metodi no neorganiskām vielām.*

ATRISINĀJUMS.



m(X) = 1 g

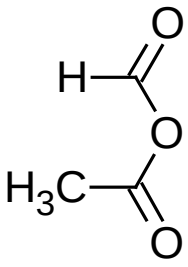
V(NaOH) = 22,73 ml = 0,02273 L ; C(NaOH) = 1M; n(NaOH) = 0,02273 mol

n(x) = n(NaOH)/2 = 0,011365 mol

M(X) = 1g / 0,011365 mol = 88 g/mol

$M(R+R_1) = M(X) - M(COOOC) = 88 - 72 = 16$ g/mol

Tad sanāk, ka R = H, bet $R_1 = CH_3$



Tad viela X ir jauktais skudrskābes un etiķskābes anhidrīds!

Vienkāršākais sintēzes veids:

$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$

$C_2H_2 + H_3O^+ \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3CHO$

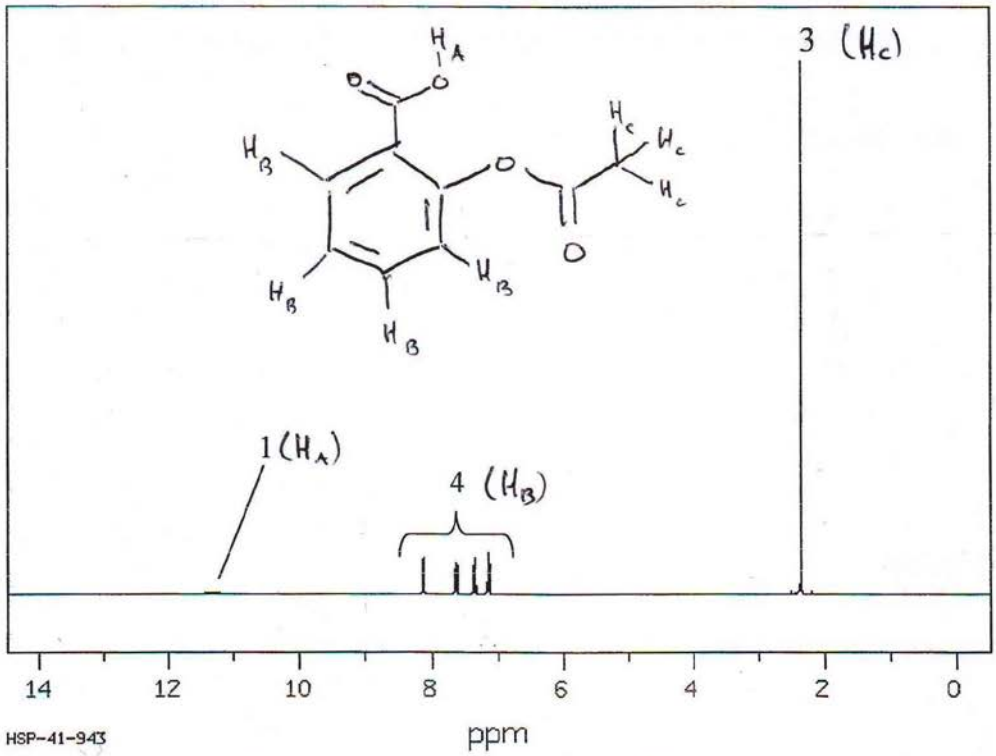
$CH_3CHO \xrightarrow{[O]} CH_3COOH$

$CH_3COOH + SOCl_2 \rightarrow CH_3COCl + HCl + SO_2\uparrow$

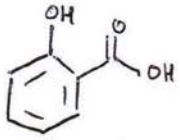
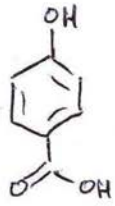
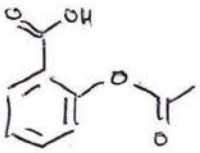
$CH_3COCl + HCOONa \rightarrow CH_3C(O)O(O)CH$

5.2.uzdevums [13 punkti]

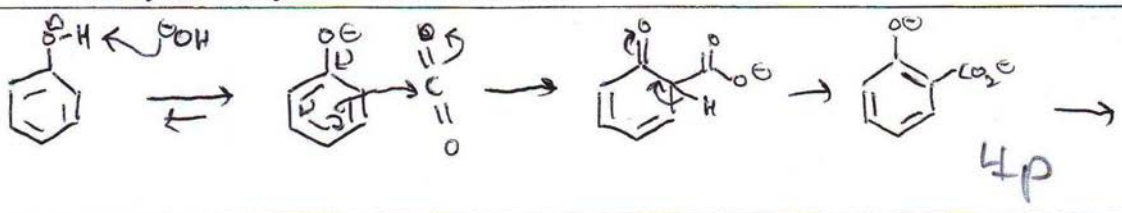
Savienojumu **G** apstrādā ar nātrija hidroksīdu un tam cauri lielā spiedienā pūš gāzi **E**. Pēc paskābināšanas reakcijā rodas divi izomēri: savienojumi $\mathbf{H_1}$ un $\mathbf{H_2}$ (abu formula ir $C_7H_6O_3$). No izomēra $\mathbf{H_1}$ iegūst plaši pazīstamu medikamentu **K**, kura ^{1}H-KMR spektrs ir dots zemāk.



a. Uzzīmējiet savienojumu **G**, $\mathbf{H_1}$, $\mathbf{H_2}$ un **K** struktūrformulas.

G	H_1	H_2	K
 1.5	 1.5	 1.5	 1.5

b. Attēlojiet reakcijas **G**→$\mathbf{H_1}$mehānismu.





c. Katram **K** protonam dodiet tā nobīdi ^{1}H-KMR spektrā!

Nobīde	Atbilstošie protoni savienojuma molekulā (zīmējums vai skaidrojums)
2,3 ppm	Acetilgrupas CH_3 grupa 1p
7,2-8,2 ppm	Visi 4 aromātiskie protoni 1p
11,3 ppm	Karbonskābes protons 1p

5.3.uzdevums [1 + 2 + 3 = 6 punkti]

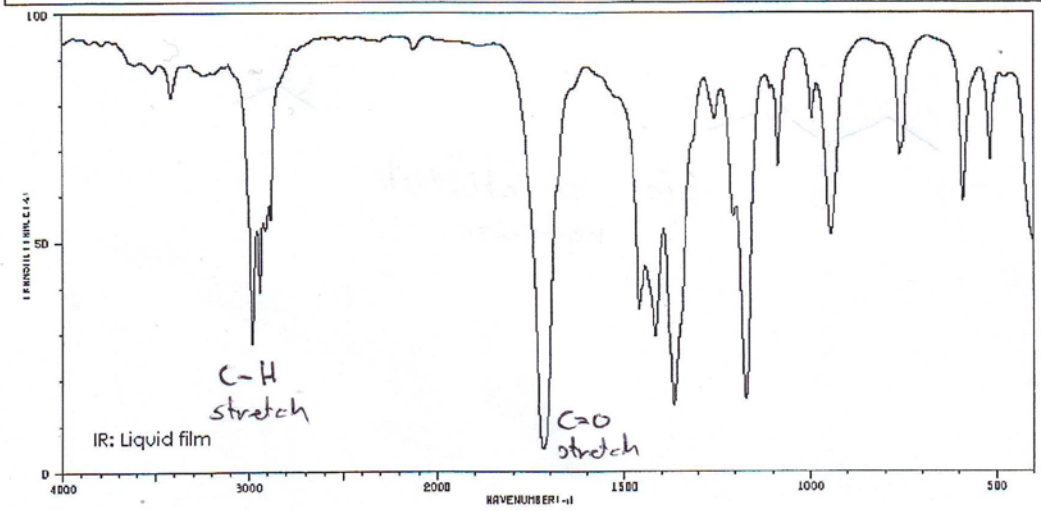
Doti kādas vielas A (organiskā savienojuma) infrasarkanais un protonu magnētiskās rezonanses (^{1}H-KMR) spektri. Noteikt:

a) oglekļa atomu skaitu vielas molekulā, ja zināms, ka ogleklis sastāda 2/3 savienojuma masas

4 oglekļi 1p

b) Noteikt divas funkcionālās grupas savienojuma molekulā!

C=O (ketons) ~~[illegible]~~	C-H



~~1p~~ Ø

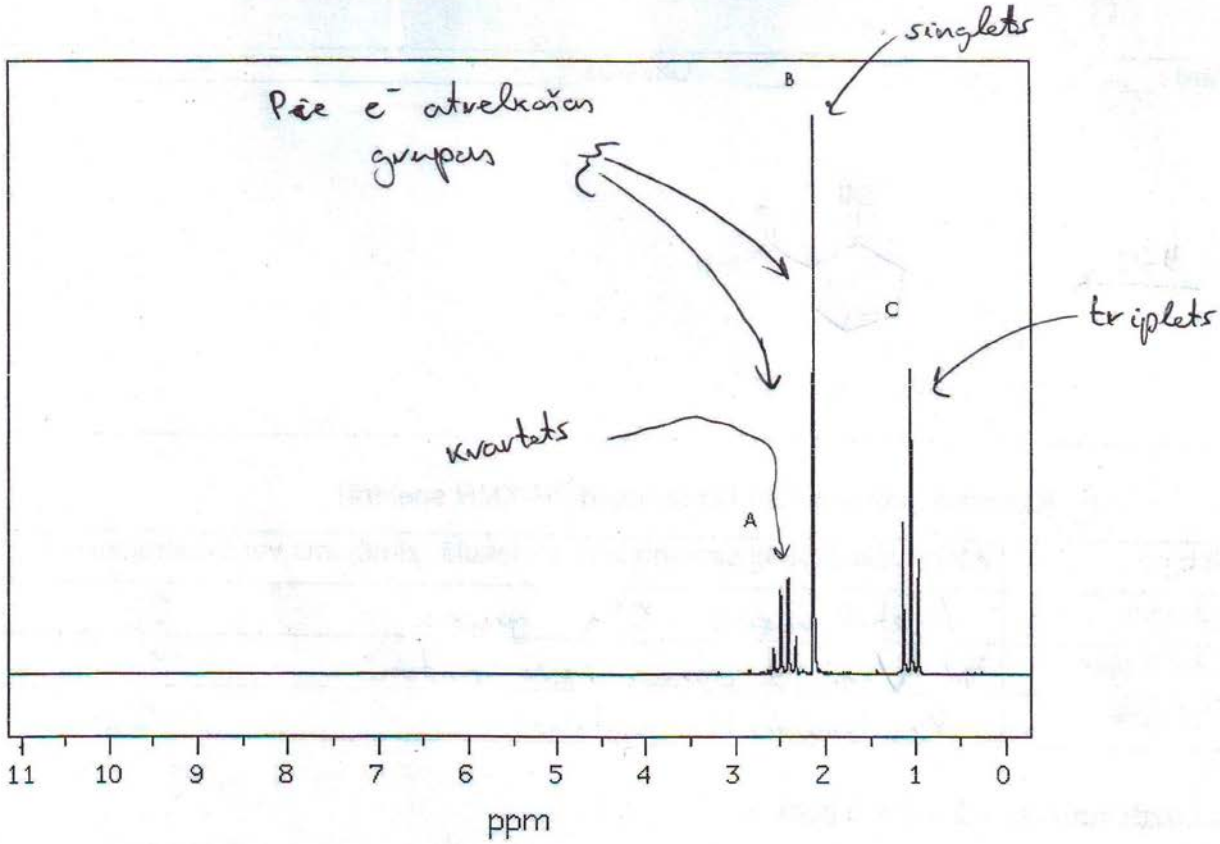
1p par C-H

1p par C=O

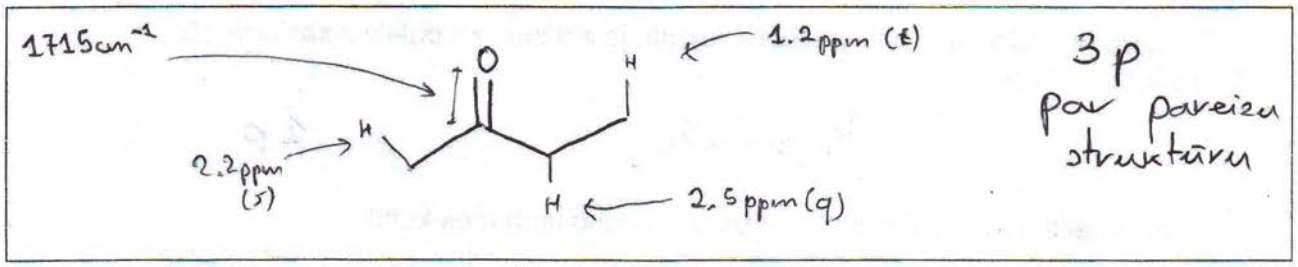
~~(0.5p par jebkuru karbonskābi, ja nav ketona vai karbonskābi)~~

≈1715 cm^{-1}: ketons

(par zemu priekš -CHO, vai $-CO_2R$)



c) Noteikt savienojuma struktūrformulu:



3p arī par



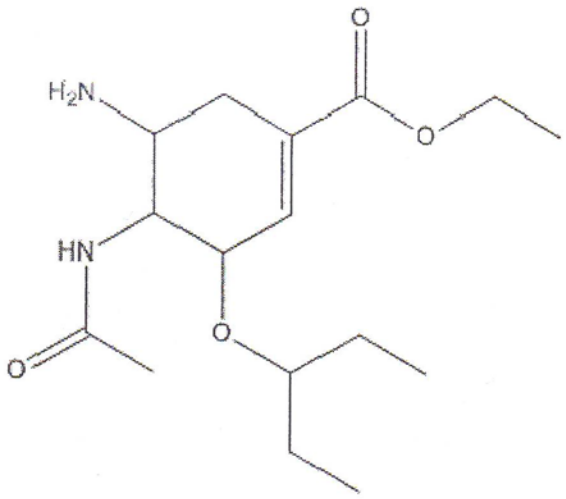


(ja a) atbildēts) nepareizi

5.4.uzdevums [25 punkti]

***Tamiflu©* sintēze**

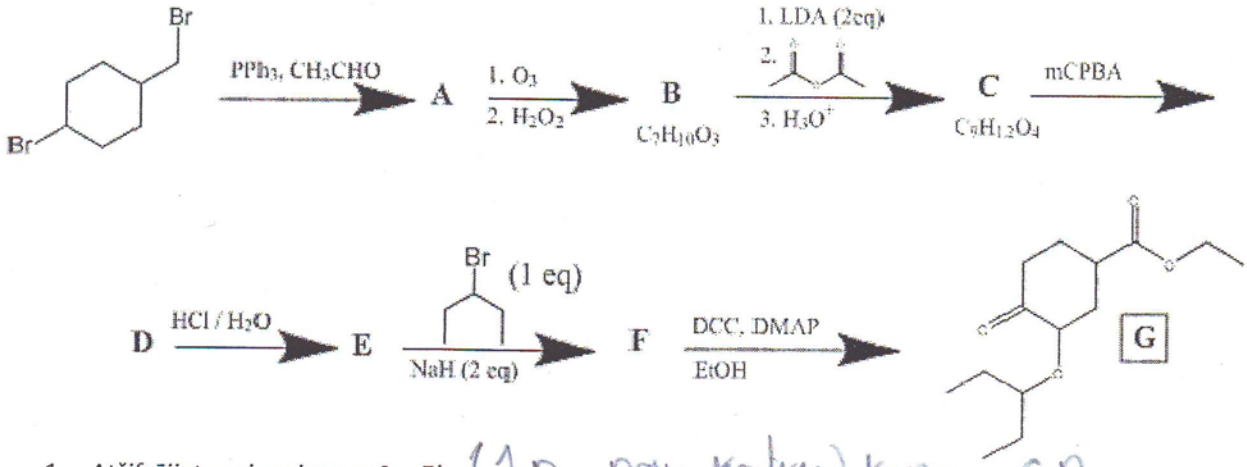
Oseltamivirs ir pretvīrusu medikaments, kurš tiek pārdots ar nosaukumu *Tamiflu©* un tiek lietots gripas vīrusu ārstēšanai. Oseltamivira struktūra ir dota pa labi.



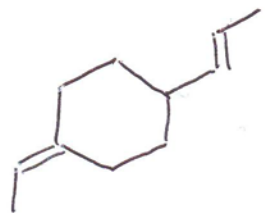
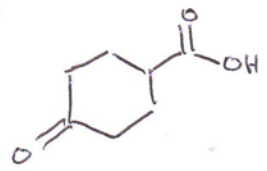
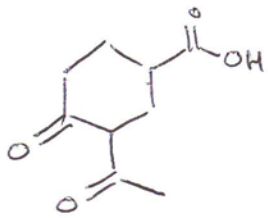
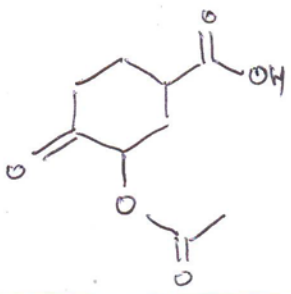
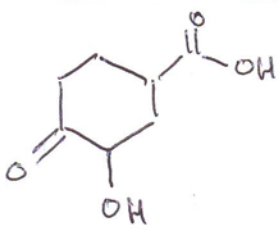
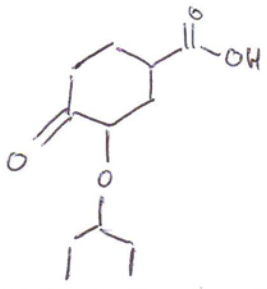
Šajā uzdevumā tiks apskatīta hipotētiska oseltamivira sintēze. Kaut arī oseltamivira stereoķīmijai ir kritiska nozīme gan tā aktivitātē, gan arī sintēzē, uzdevuma grūtības pakāpes dēļ stereoķīmijai šoreiz uzmanība *pievērsta netiks*.

Piezīme: *Punktu 3.* var izpildīt neizpildot *punktu 1.* Tāpat *punktu 5.* var izpildīt neizpildot *punktu 4.*

Oseltamivira sintēzes pirmā fāze (savienojuma **G** sintēze) ir dota zemāk.

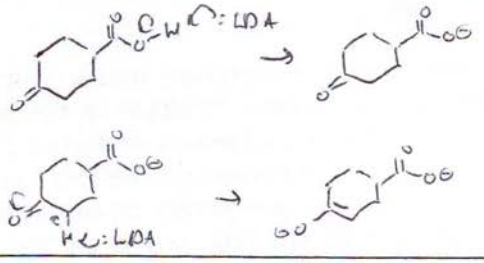


1. *Atšifrējiet savienojumus **A – F!*** (1p par katru) kopā 6p

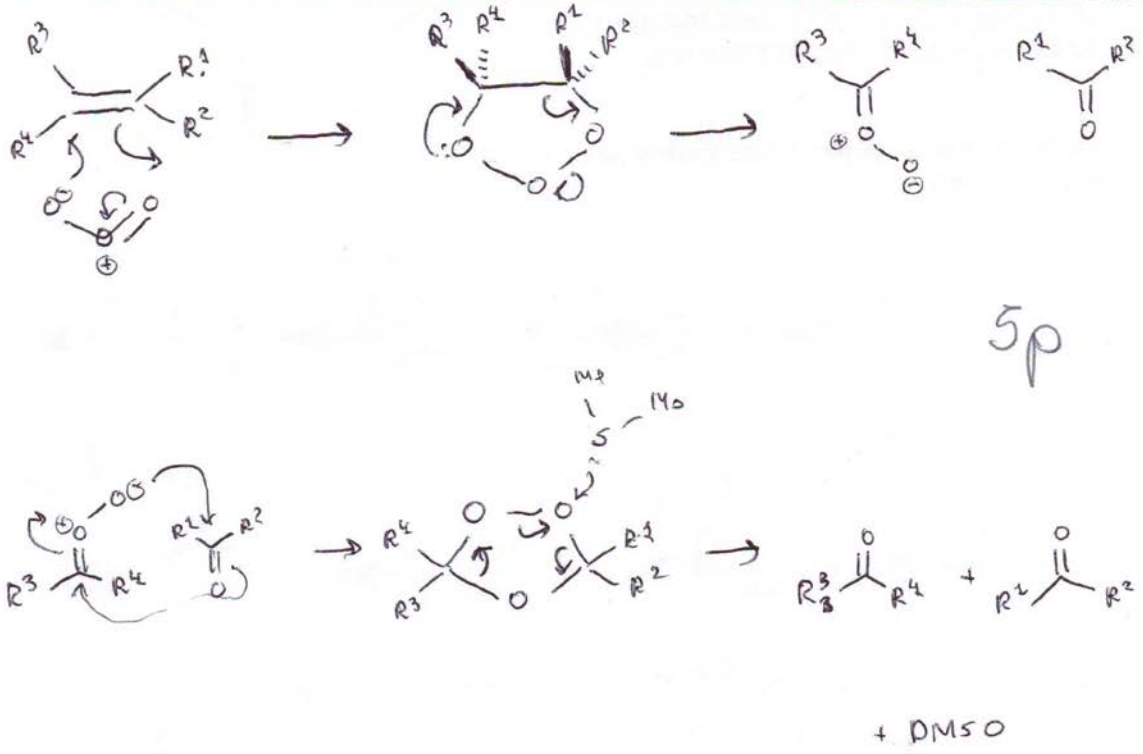
A 	**B** 	**C** 
D 	**E** 	**F** 

2. *Kādēļ pārvērtībā **B** → **C** nepieciešami 2 ekvivalenti LDA?*

Savienojums B satur karboksilgrupu. Pirmais ekvivalents noņems protonu no karboksilgrupas un tad otrais ieteiksies enolātā 3p



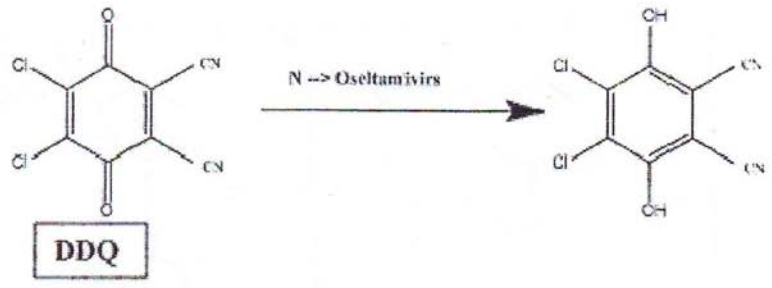
3. *Uzzīmējiet mehānismu reakcijai, kas tiek lietota pārvērtībā **A** → **B**, kā reakcijas 2. reaģentu lietojot Me_2S (nevis H_2O_2)! Jums nav jāpārzīmē visa struktūra. Shematisks mehānisms būs pietiekami.*



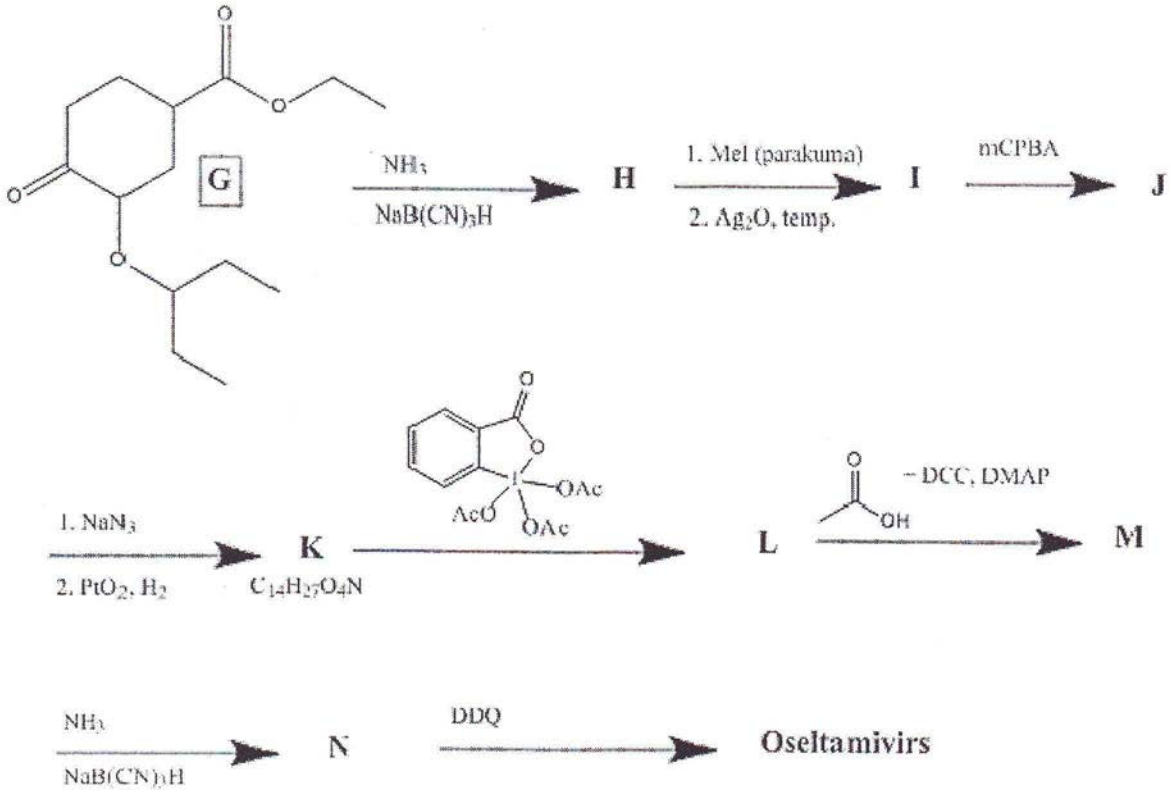
5p

+ DMSO

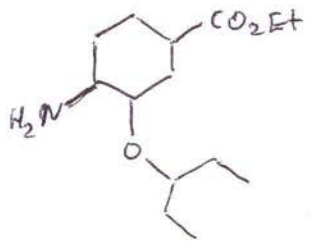
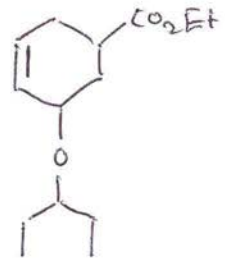
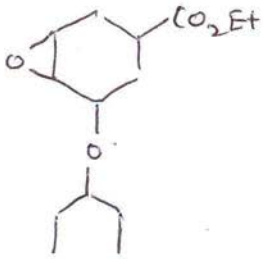
Oseltamivira sintēzes otrā fāze ir parādīta nākamajā lappusē. Reakcijas pēdejā solī tiek lietots reaģents DDQ, kurš reakcijas (**N → Oseltamivirs**) procesā pārvēršas kā norādīts zemāk. Reakcija notiek aprotiskā sķīdinātājā.



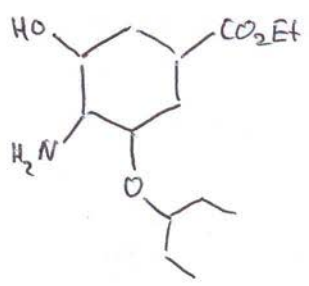
Ja savienojums **K** izreaģētu ar 2 ekvivalentiem 3-bromopentāna, tad iegūtais produkts būtu simetrisks.



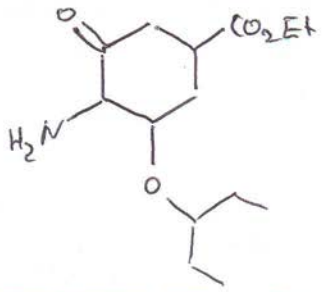
4. *Atšifrējiet savienojumus **H – N**!* 1p par katru, kopā 7p

H	I	J
		

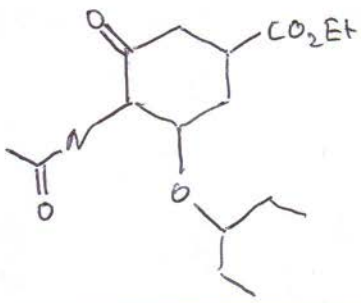
K



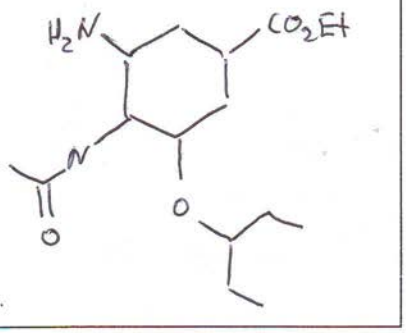
L



M



N



5. *Uzzīmējiet pārvērtības **G → H** mehānismu. Shematisks mehānisms ir pietiekami.*

