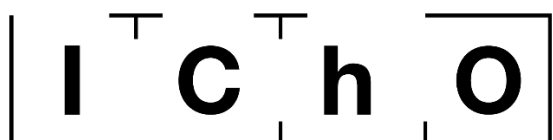


TEORĒTISKAIS EKSĀMENS



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-26



 Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE	MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE	MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION
--	---	--

Vispārējie norādījumi

- Šis teorētiskā eksāmena komplekts sastāv no 60 lapām.
- Jūs varat sākt rakstīt, kad tiek dota Start komanda.
- Jums tiek dotas 5 stundas, lai pabeigtu eksāmenu.
- Visiem rezultātiem un atbildēm jābūt skaidri uzrakstītām ar pildspalvu tam paredzētajās vietās eksāmenu kompleksos. Ārpus paredzētajām vietām rakstītās atbildes netiks vērtētas.
- Ja nepieciešams papīrs melnrakstiem, izmantojiet lapu otras puses. Atcerieties, ka nekas ārpus norādītajām vietām netiks labots.
- Izmantojiet tikai jums iedoto pildspalvu un kalkulatoru.
- Oficiālā eksāmena angļu valodas versija ir pieejama pēc pieprasījuma un kalpo tikai neskaidrtību mazināšanai.
- Ja nepieciešams atstāt eksāmena telpu (lai aizietu uz tualeti vai uzkostu), paviciniet attiecīgo IChO kartiņu. Eksāmena vadītājs jūs pavadīs.
- Daudzizvēļu jautājumos: ja vēlaties nomainīt atbildi, aizpildiet atbilžu kastītes pilnībā un tad izveidojiet jaunu, tukšu atbilžu kastīti blakus.
- Eksāmena vadītājs paziņos, kad būs palikušas 30 minūtes līdz Stop komandai.
- Jums nekavējoties jāpārtrauc darbs, kad tiek paziņota Stop komanda. Turpināšana rakstīt vismaz 30 sekundes vai vairāk novedīs pie jūsu darba anulēšanas.
- Kad tiek dota Stop komanda, ievietojiet savu eksāmena komplektu atpakaļ aploksnē, tad gaidiet. Eksāmena vadītājs pienāks aizlīmēt aploksni jūsu klātbūtnē un tad to paņems.

VĒLAM VEIKSMI!

Saturs

Šis teorētiskais eksāmens sastāv no 9 neatkarīgiem uzdevumiem. Punktu skaits, kādu iegūst par katru uzdevumu, norādīts iekavās.

Uzdevums T1: Bezgalīga potenciāla bedre un butadiēns	(6%)	8.lpp
Uzdevums T2: Ūdeņraža veidošana ar ūdens sadalīšanu	(7%)	13.lpp
Uzdevums T3: Par sudraba hlorīdu	(5%)	19.lpp
Uzdevums T4: No šaujampulvera līdz joda atklāšanai	(7%)	24.lpp
Uzdevums T5: Azobenzola – β -ciklodekstrīna kompleksi nanomašīnu veidošanai	(8%)	30.lpp
Uzdevums T6: Bloka kopolimēra raksturojums	(8%)	39.lpp
Uzdevums T7: Cikla kustība [2]katenānā	(6%)	47.lpp
Uzdevums T8: Inozitola identificēšana un sintēze	(6%)	52.lpp
Uzdevums T9: Levobupivakaīna sintēze	(7%)	57.lpp

Konstantes un vienādojumi

Šajos uzdevumos mēs pieņemam, ka ūdens vidē visu daļiņu aktivitātes ir ļoti labi tuvinātas ar attiecīgajām koncentrācijām izteiktas mol L⁻¹. Lai vēl vienkāršotu formulas un izteiksmes, standartkoncentrācija c° = 1 mol L⁻¹ ir izlaista..

Avogadro konstante:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Ideālas gāzes konstante:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Spiediens standartapstākļos:

$$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Atmosfēras spiediens:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Nulle Celsija skalā:

$$273.15 \text{ K}$$

Faradeja konstante:

$$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Vats:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

Kilovatstunda:

$$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Planka konstante:

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

Gaismas ātrums vakuumā:

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Elementārlādiņš:

$$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Elektronvolts:

$$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Elektriskā jauda:

$$P = \Delta E \times I$$

Jaudas efektivitāte:

$$\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$$

Planka-Einšteina sakarība:

$$E = hc/\lambda = h\nu$$

Ideālas gāzes vienādojums:

$$pV = nRT$$

Gibsa brīvā enerģija:

$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Reakcijas kvocients Q reakcijai

$a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$:

$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Hendersona-Haselbaha vienādojums:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Nernsta-Petersona vienādojums:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

kur Q ir reakcijas kvocients
reducēšanās pusreakcijai

$$\text{at } T = 298 \text{ K}, \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

Bēra-Lambēra likums:

$$A = \epsilon l c$$

Integrētie ātruma vienādojumi:

- Nulltās pakāpes:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- Pirmās pakāpes:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- Otrās pakāpes:

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

Pusperiods pirmās pakāpes reakcijai:

$$\frac{\ln 2}{k}$$

Vidējā molmasa M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Masas svērtā vidējā molmasa M_w :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

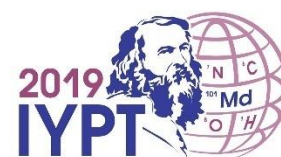
Polidispersitātes koeficients I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Periodiskā tabula

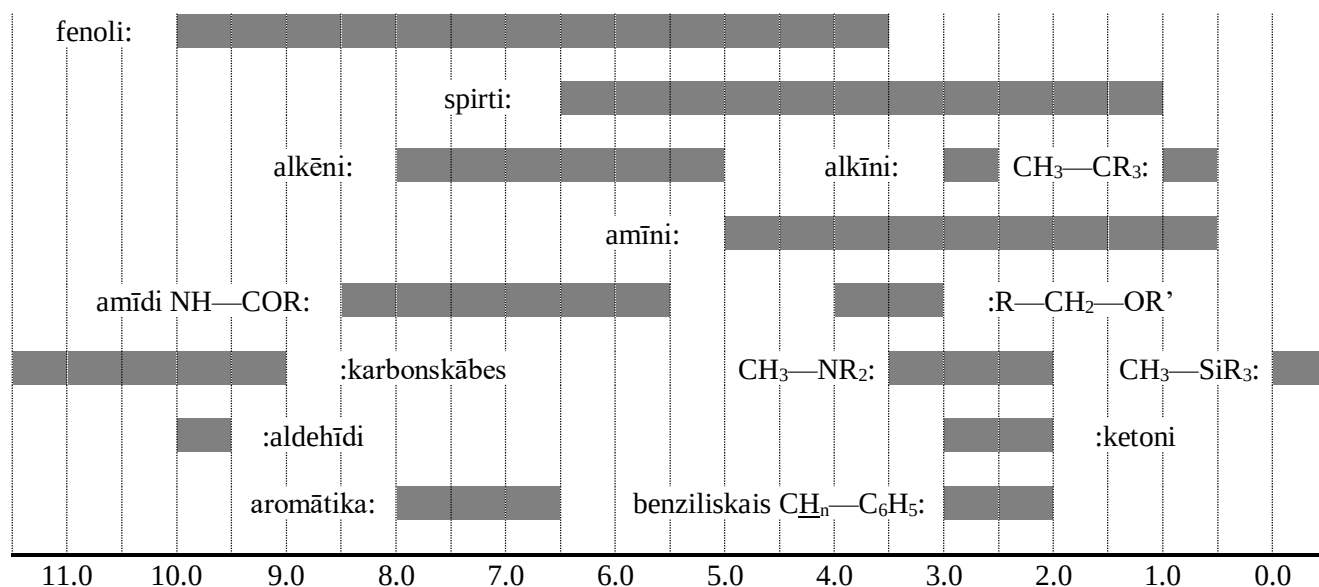
1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	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

Ūdeņražu ķīmiskās nobīdes (m.d. (PPM) / TMS)



H-H šķelšanās konstantes (Hz)

Ūdeņražu tips	$ J_{ab} $ (Hz)
$R_2CH_aH_b$	4-20
$R_2H_aC—CR_2H_b$	2-12 Ja brīva rotācija: 6-8 ax-ax (cikloheksāns): 8-12 ax-eq vai eq-eq (cikloheksāns): 2-5
$R_2H_aC—CR_2—CR_2H_b$	Ja brīva rotācija: < 0.1 citādi (ierobežots): 1-8
$RH_aC=CRH_b$	cis: 7-12 trans: 12-18
$R_2C=CH_aH_b$	0.5-3
$H_a(CO)—CR_2H_b$	1-3
$RH_aC=CR—CR_2H_b$	0.5-2.5

eq = ekvatoriāls, ax = aksiāls

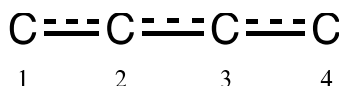
IS spektroskopijas tabula

Vibrācijas tips	σ (cm ⁻¹)	Intensitāte
spirta O—H (stiepšanās)	3600-3200	Stipra
karbonskābes O—H (stiepšanās)	3600-2500	Stipra
N—H (stiepšanās)	3500-3350	Stipra
≡C—H (stiepšanās)	3300	Stipra
=C—H (stiepšanās)	3100-3000	Vāja
C—H (stiepšanās)	2950-2840	Vāja
—(CO)—H (stiepšanās)	2900-2800	Vāja
C≡N (stiepšanās)	2250	Stipra
C≡C (stiepšanās)	2260-2100	Mainīga
aldehīda C=O (stiepšanās)	1740-1720	Stipra
anhidrīda C=O (stiepšanās)	1840-1800; 1780-1740	Vāja; Stipra
estera C=O (stiepšanās)	1750-1720	Stipra
ketona C=O (stiepšanās)	1745-1715	Stipra
amīda C=O (stiepšanās)	1700-1500	Stipra
alkēna C=C (stiepšanās)	1680-1600	Vāja
aromātisko C=C (stiepšanās)	1600-1400	Vāja
CH ₂ (šķērveidīgās)	1480-1440	Vidēji stipra
CH ₃ (šķērveidīgās)	1465-1440; 1390-1365	Vidēji stipra
C—O—C (stiepšanās)	1250-1050	Stipra
C—OH (stiepšanās)	1200-1020	Stipra
NO ₂ (stiepšanās)	1600-1500; 1400-1300	Stipra

Uzdevums	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Kopā
T1	Punkti	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
6%	Rezultāts												

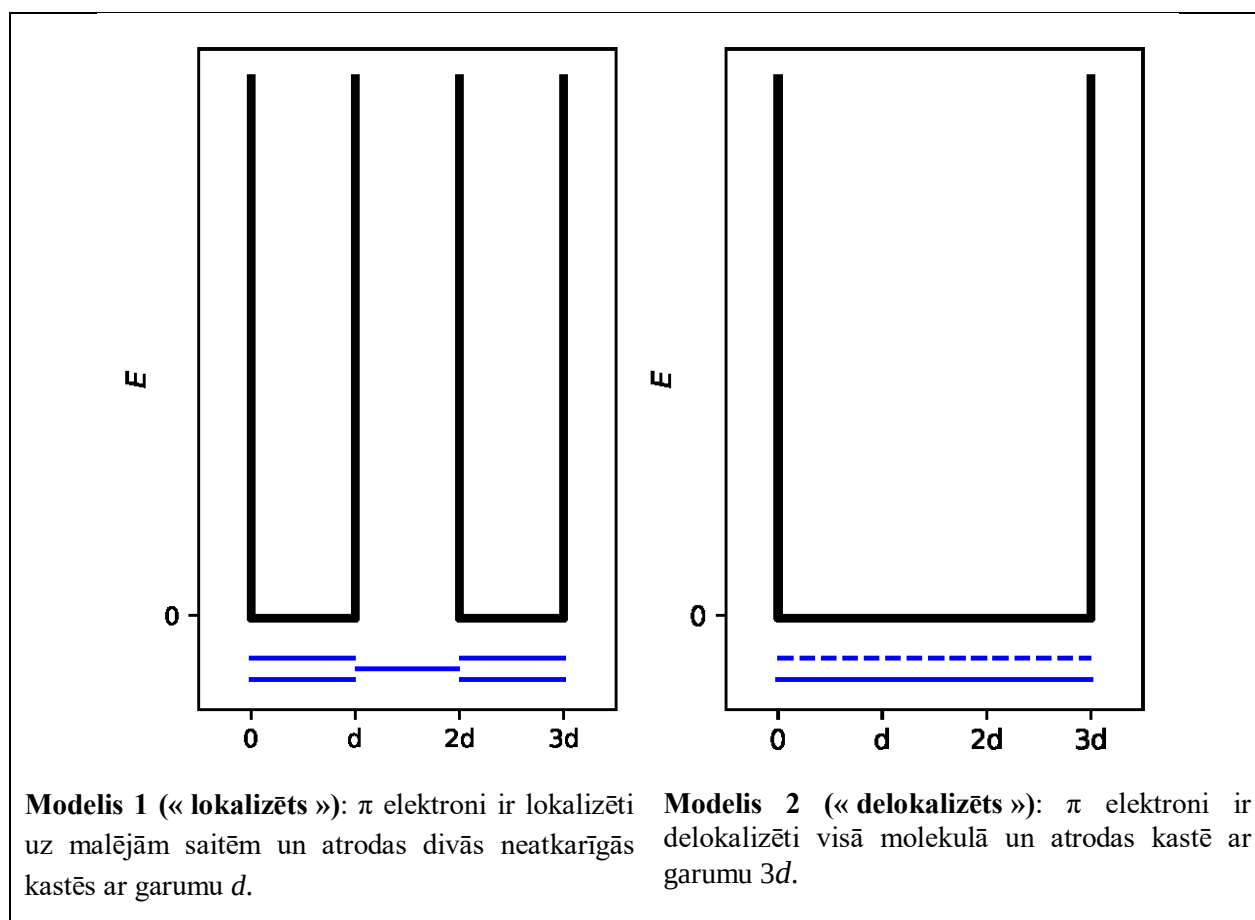
Uzdevums T1: Bezgalīga potenciāla bedre un butadiēns

Buta-1,3-diēns parasti tiek pierakstīts kā $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, ar vienkāršajām un dubultajām saitēm pamīšus. Tomēr tā ķīmiskā reaģētspēja neatbilst šim aprakstam un π elektroni tiek labāk aprakstīti ar šādu izkārtojumu pa visām trim saitēm:



Šo sistēmu var modelēt kā 1D kastī (*t.i.* bezgalīga potenciāla bedri), kurā elektrons var brīvi kustēties. Elektrona enerģiju kastē ar garumu L var aprēķināt kā $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, kur n ir **ne-nulles** pozitīvs, vesels skaitlis.

1. Apskatīsim divus dažādus modeļus. **Uzskicējiet** vismaz trīs zemākos enerģijas līmeņus E_n **katram modelim** attiecīgajās diagrammās, parādot, kā relatīvie enerģijas līmeņi atšķiras gan modelī, gan savstarpēji.



2. **Ievietojiet** π elektronus modelī 1 iepriekšējā diagrammā un **izsakiet** kopējo π sistēmas enerģiju modelī 1, izsakot to kā funkciju no h , m_e un d .

$$E(1) =$$

3. **Ievietojiet** π elektronus modelī 2 iepriekšējā diagrammā un **izsakiet** kopējo π sistēmas enerģiju modelī 2, izsakot to kā funkciju no h , m_e un d .

$$E(2) =$$

Konjugācijas enerģija tiek definēta kā starpība starp kopējo π sistēmas enerģiju un atsevišķu etilēna molekulu enerģiju summu.

4. **Izsakiet** konjugācijas enerģiju ΔE_c butadienam, kā funkciju no h , m_e un d .

$$\Delta E_c =$$

Modeļi 1 un 2 ir pārāk vienkāršoti. Turpmāk apskatīsim jaunu modeli.

5. **Uzzīmējiet** trīs citas rezonanses struktūras, izmantojot Luisa struktūras.

<chem>CH2=CH-CH2</chem>			
-------------------------	--	--	--

Lai ņemtu vērā oglekļa atoma izmēru, modelis 2 tiek pārveidots modelī 3 šādi:

- jaunais kastes garums ir L un atrodas koordinātēs no 0 līdz L ;
- oglekļa atomi tiek novietoti koordinātēs $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ un $7L/8$.

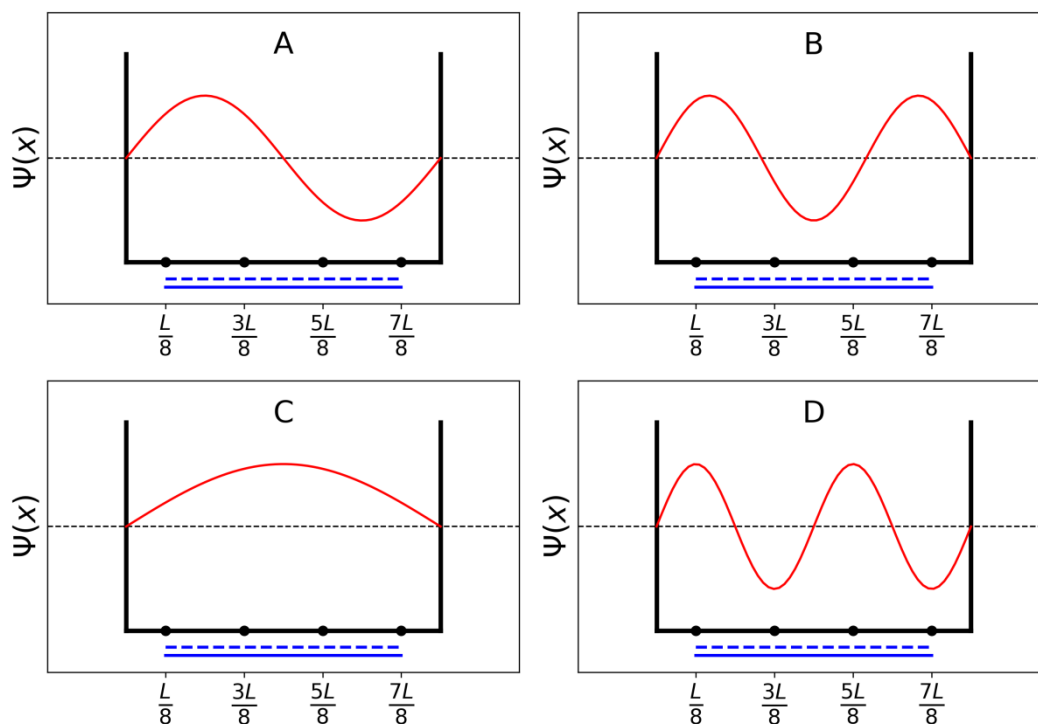
Katram enerģijas līmenim n , π viļņu funkcija ir:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

un π elektronu blīvums sistēmai ar N π elektroniem ir:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

Četras π viļņu funkcijas, kuras atbilst π sistēmas molekulārajām orbitālēm ir attēlotas zemāk (patvaļīgā secībā).



6. **Sakārtojiet** šo četru π viļņu funkciju enerģijas (E_A, E_B, E_C un E_D).

< < <

7. **Norādiet**, kuras no butadiēna orbitālēm (A, B, C vai D) ir aizpildītas ar elektroniem.

8. Izmantojot modeli 3, **aprēķiniet** vērtības π viļņu funkcijām ψ_n aizpildītajiem enerģijas līmeņiem pozīcijās $0, L/4$ un $L/2$, gan $n = 1$, gan $n = 2$ kā funkciju no L .

$$\psi_1(0) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

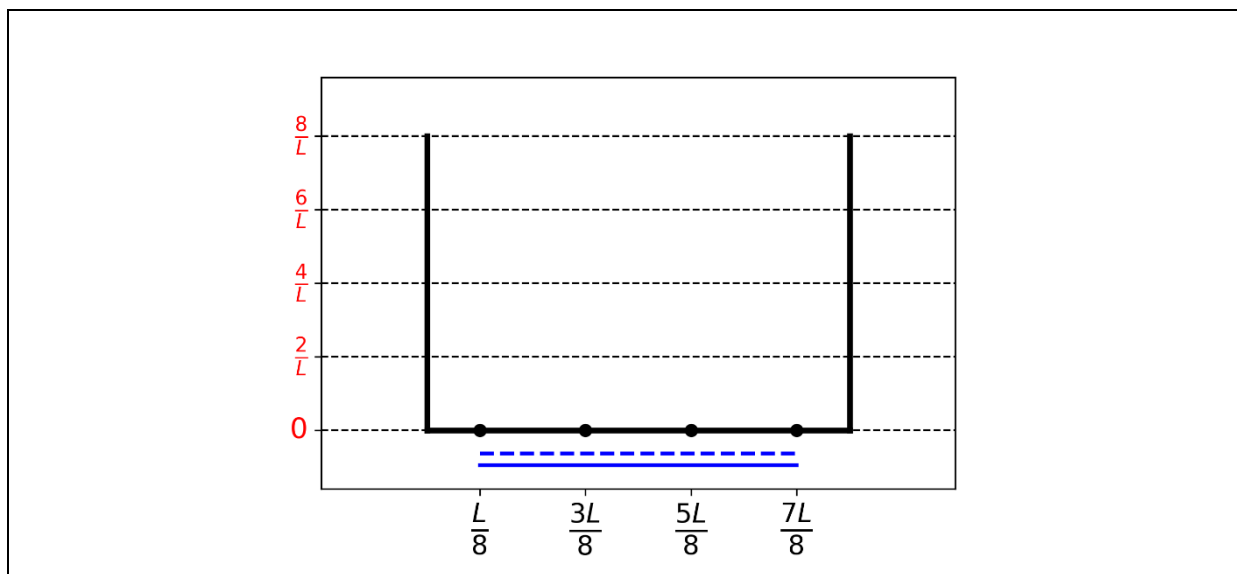
9. Izmantojot modeli 3, aprēķiniet π elektronu blīvumu pozīcijās 0, $L/4$ un $L/2$.

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. **Uzzīmējiet** π elektronu blīvumu starp 0 un L.



11. **Sakārtojiet** dotās CC saites (B1, B2, ..., B5) pēc to garuma pieaugošā secībā, izmantojot simbolus = vai <:

- B1: C1C2 butadiēna molekulā
- B2 : C2C3 butadiēna molekulā
- B3 : C3C4 butadiēna molekulā
- B4 : CC etāna molekulā
- B5 : CC etēna molekulā

Uzdevums T2 7%	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Kopā
	Punkti	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Rezultāts											

Uzdevums T2: Ūdeņraža veidošana ar ūdens sadalīšanu

Dati:

Savienojums	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285.8	-241.8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130.6	69.9	188.7	205.2

Molekulārais ūdeņradis (H₂) var tikt izmantots kā alternatīva degvielām, kas izdala oglekļa dioksīdu. Tādējādi svarīgs uzdevums ir samazināt ražošanas procesa cenu un ietekmi uz dabu. Šajā nozarē ūdens sadalīšana ir daudzsološa tehnoloģija.

1. **Uzrakstiet** ķīmiskās reakcijas vienādojumu ūdens sadalīšanas reakcijai, liekot koeficientu 1 pie ūdens.

2. Izmantojot dotos termodinamiskos datus, **skaitliski pamatojiet**, vai šī reakcija ir termodinamiski iespējama pie 298 K.

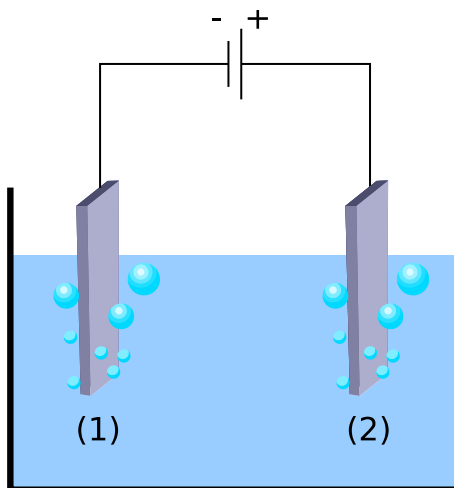
Aprēķini:

Reakcija termodinamiski iespējama?

☐ Jā

☐ Nē

Ūdens sadalīšana var tikt veikta elektroķīmiski paskābinātā ūdenī, izmantojot divus ar ģeneratoru savienotus elektrodus (1.attēls). Pie abiem elektrodiem tiek novērota gāzes izdalīšanās.



1.attēls – Ūdens sadalīšanas galvaniskais elements.

3. **Uzrakstiet** elektroķīmiskās pusreakcijas, kas notiek pie katra elektroda.

Pie elektroda (1):

Pie elektroda (2):

4. Izmantojot dotos termodinamiskos datus (vai 2. jautājumu), **izvediet** nosacījumu pievienotajam spriegumam $\Delta E_{\text{applied}}$ salīdzinot ar ΔE_{th} (jums jānosaka) starp elektrodiem, lai process būtu termodinamiski iespējams pie 298 K, kad visi reaģenti un produkti ir standartapstākļos. **Atzīmējiet** pareizo nosacījumu un **norādiet** skaitlisko vērtību ar vismaz 3 cipariem aiz komata.

Aprēķini:

- ☐ $\Delta E_{\text{applied}} = \Delta E_{\text{th}}$
☐ $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$ V (norādiet ar 3 cipariem aiz komata)
☐ $\Delta E_{\text{applied}} < \Delta E_{\text{th}}$

Ja nevarējāt izrēķināt ΔE_{th} , izmantojiet vērtību 1.200 V atlikušajā uzdevumā.

Eksperimentāli ir novērots, ka nepieciešamais spriegums ūdens sadalīšanai ir lielāks. Izmantojot Pt katodu, minimālais spriegums, pie kura novērojama ūdens sadalīšanās ΔE_{min} , ir atkarīgs no anoda, un ir norādīts tabulā zemāk:

Anods	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7
Fe ₂ O ₃	1.9

Ierīces enerģijas zudumus nosaka starpība starp ΔE_{min} un ΔE_{th} .

5. **Norādiet** izteiksmi ierīces jaudas efektivitātei η_{elec} (daļa no jaudas, kas tiek izmantota ūdens sadalīšanai) kā funkciju no ΔE_{th} un ΔE_{min} . Pieņemot, ka strāvas stiprums I ir konstants, **aprēķiniet** ūdens elektrolīzes jaudas efektivitāti, kad tiek izmantots Pt katods un Fe_2O_3 anods. **Norādiet** efektīvāko anodu.

$$\eta_{\text{elec}} =$$

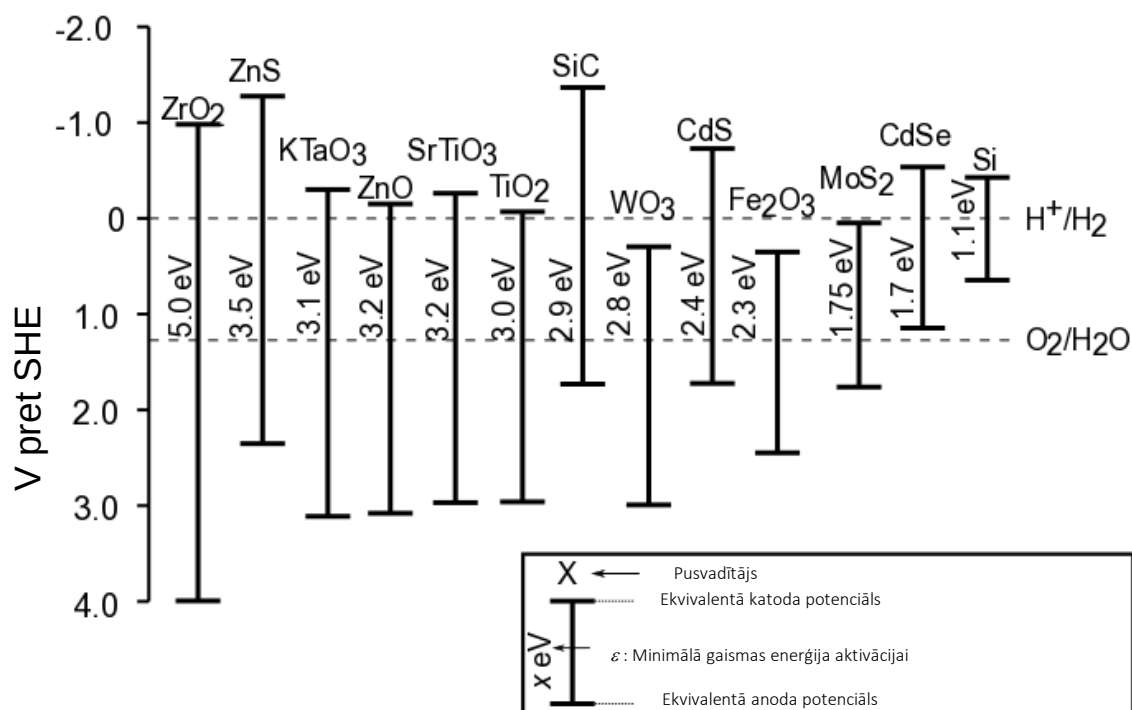
Jaudas efektivitāte ar Pt un Fe_2O_3 elektrodiem:

$$\eta_{\text{elec}} = \quad \%$$

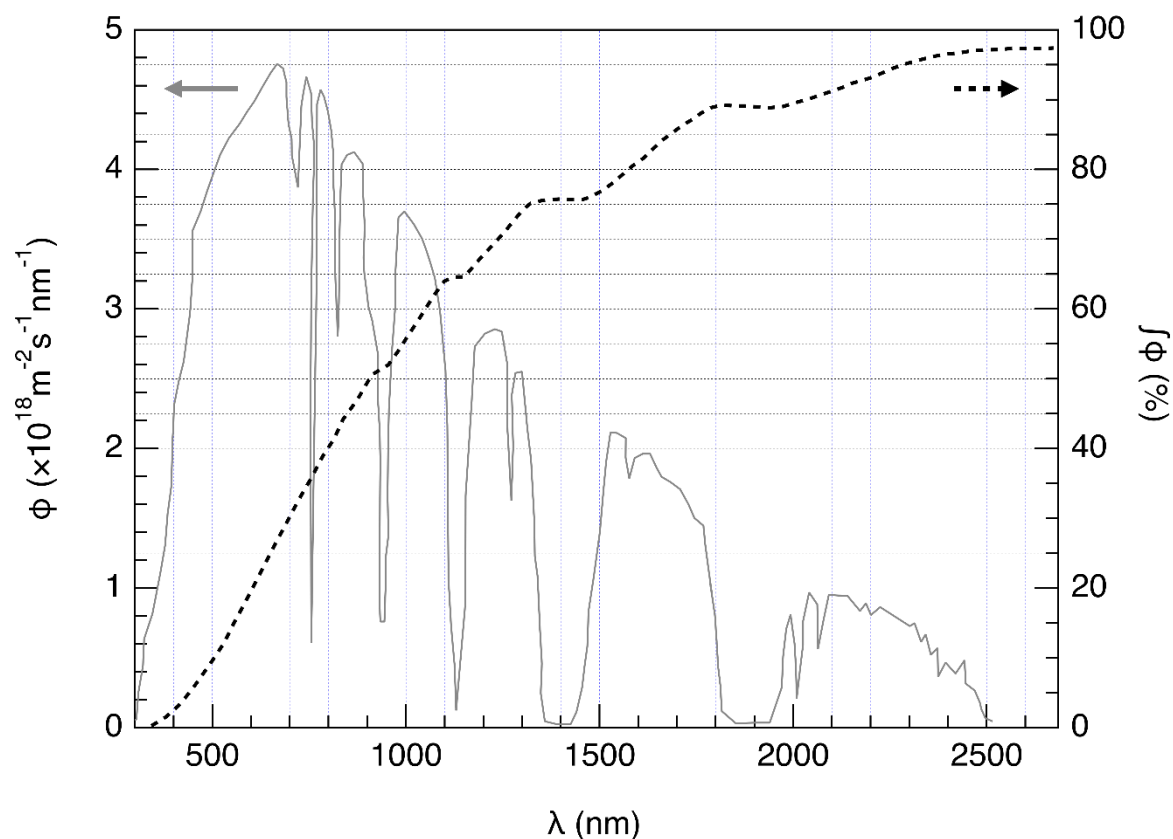
Efektīvākais anods:

Ja nevarējāt noteikt η_{elec} , izmantojiet $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ atlikušajā uzdevumā.

Alternatīva ūdens elektrolīzei ir tieša, fotokatalītiska ūdens sadalīšana. Tajā tiek izmantots pusvadītājs, kurš tiek aktivēts ar gaismas absorbciju.



2.attēls – Aktivācijas apstākļi un ekvivalento elektrodu potenciāli dažādiem pusvadītājiem. Raustītās līnijas atbilst ūdens oksidēšanās un reducēšanās potenciāliem. SHE = Ūdeņraža standartelektrods (Standard Hydrogen Electrode)



3.attēls – Kreisā ass: Fotonu plūsmas ϕ spektrālais sadalījums. Fotonu plūsma ir fotonu skaits, kas uz laukuma vienību un uz laika vienību nonāk uz pusvadītāja. Labā ass un raustītā līnija: kumulatīvā fotonu plūsma (t.i. fotonu plūsmas daļa ar mazāku viļņa garumu).

6. **Aptuveni nosakiet**, cik liela daļa no saules fotonu plūsmas var aktivēt šādus pusvadītājus: TiO_2 , CdS , Si . **Norādiet** vienādojumus un mērvienības, kuras izmantojat aprēķinos.

Skaidrojums / aprēķins:

	Aptuvenā daļa
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

Pusvadītāju aktivācija noved pie virsmas potenciālu izmaiņas, tādējādi tie var tikt uzskatīti kā divi elektrodi ar dažādiem potenciāliem.

7. Izmantojot datus no 2.attēla, **atzīmējiet** pusvadītāju(s), kurš/-i pēc aktivācijas var funkcionēt gan kā anods/-i, gan katods/-i ūdens sadalīšanas reakcijā.

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ Si

8. **Norādiet** pusvadītāju, kuru, izmantojot gan kā anodu, gan katodu, vistīcāmāk notiktu efektīvākā ūdens sadalīšana saules gaismā.

Tika apskatīta H₂ un O₂ izdalīšanās, kad pusvadītāju apstaro ar simulētu saules gaismu pie $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ un p_{atm} . Izmantojot gaismu ar jaudu $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$ un fotoelektrodu ar laukumu $S = 16\text{ mm}^2$, pēc $\Delta t = 1$ stunda reakcijas laika tika noteikta H₂ (g) izdalīšanās ar tilpumu $V = 0.37\text{ cm}^3$.

9. **Aprēķiniet** jaudas efektivitāti η_{direct} sadalīšanai.

Aprēķins:

$$\eta_{\text{direct}} = \quad \%$$

*Ja nevarējāt noteikt η_{direct} , izmantojiet $\eta_{\text{direct}} = 10\%$
atlikušajā uzdevumā.*

Tādējādi varam salīdzināt šīs divas metodes saules enerģijas pārvēršanai ūdeņradī: tiešā fotokatalīze un netiešā foto-elektrolīze, savienojot fotoelementu ar elektrolīzeru. Fotoelementu jaudas efektivitāte ir aptuveni $\eta_{\text{panels}} = 20\%$.

10. **Salīdziniet** jaudas efektivitāti šīm divām metodēm, η_{direct} un η_{indirect} , izmantojot Fe_2O_3 un Pt elektrodus elektrolīzei.

Aprēķins:

☐ $\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

Uzdevums	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Kopā
T3 5%	Punkti	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	Rezultāts													

Uzdevums T3: Par sudraba hlorīdu

Dati pie 298 K:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7; pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

$$\text{Kompleksa veidošanās konstante } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+: \beta_n = 10^{7.2}$$

Potenciāli relatīvi pret ūdeņraža standartelektrodu:

$$\text{Standartpotenciāls } \text{Ag}^+/\text{Ag(s)}: E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0.80 \text{ V}$$

$$\text{Efektīvais potenciāls } \text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq}) \text{ (jūras ūdenī)}: E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$$

Daļa A: Citāti no Žozefa Luija Gē-Lisaka ķīmijas lekcijām

Zemāk dotie citāti no Žozefa Luija Gē-Lisaka (Franču ķīmiķis un fiziķis, 1778–1850) ķīmijas lekcijām apraksta dažādas sudraba hlorīda īpašības.

Citāts A: “Tagad es stāstīšu par sudraba hlorīdu, pien-baltu cietvielu. Tas ir viegli iegūstams, pielejot sālskābi sudraba nitrāta ūdens šķīdumam.”

Citāts B: “Šim sālīm nav garšas, jo tas ir nešķīstošs.”

Citāts C: “Šis savienojums ir pilnīgi nešķīstošs alkoholā un pat skābēs, izņemot koncentrētu sālskābi, kurā tas ātri izšķīst.”

Citāts D: “Turpretim, sudraba hlorīds ir labi šķīstošs amonjaka ūdens šķīdumā.”

Citāts E: “Pēc tam mēs varam sudraba hlorīdu atgūt, pievienojot skābi, kas reaģē ar amonjaku.”

Citāts F: “Iztvaicējot sāļu jūras ūdeni sudraba blodā, tiek iegūts netīrs nātrija hlorīds maisījumā ar pien-baltu cietvielu.”

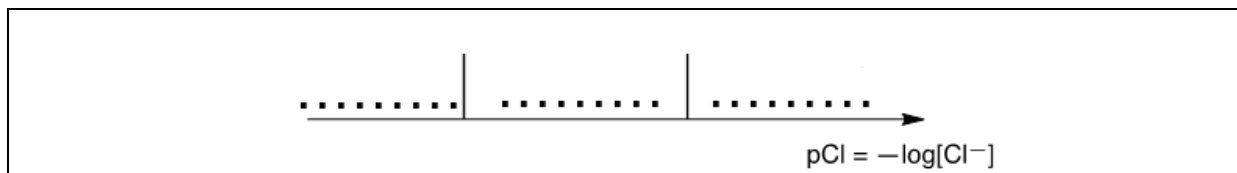
1. **Citāts A:** **Uzraksti** ķīmisko vienādojumu AgCl(s) sintēzei.

2. **Citāts B:** **Aprēķini** AgCl(s) šķīdību s ūdenī 298 K in mol L^{-1} .

Aprēķins:

$s =$
 mol L^{-1}

3. **Citāts C:** Ar hlorīdjoniem koncentrētā šķīdumā izveidojas komplekss ar stehiometriju 1:2. Uz dotās ass (ar pCl palielinoties uz labo pusi), **ierakstiet** galveno sudrabu saturošo daļiņu katrā reģionā (vai cietvielu, kas pastāv). pCl vērtību robežas netiek prasītas.



Citāts D: Pēc amonjaka pievienošanas sudraba hlorīdam, izveidojas komplekss ar stehiometriju n .

4. **Uzraksti** ķīmisko vienādojumu, kurš atbilst $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ veidošanai no sudraba hlorīda, un **aprēķiniet** atbilstošo līdzsvara konstanti.

Vienādojums:

Aprēķins:

$$K =$$

Ja nevarējāt noteikt K , izmantojiet doto vērtību turpmākajā uzdevumā: $K = 10^{-3}$

5. Pie 1 L ūdens ar 0.1 mol sudraba hlorīda tika pievienots amonjaks līdz pilnīgai izšķīšanai. Noteikts, ka pēc tam $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$. **Nosakiet** kompleksa stehiometriju, neievērojot atšķaidīšanos.

Aprēķins:

$$n =$$

6. **Uzrakstiet** ķīmiskās reakcijas vienādojumu, kas atbilst **Citātam E**.

7. Pieņemot, ka jūras ūdens ir vāji bāzisks un bagāts ar skābekli, un zinot, ka metālisks sudrabs var reducēt skābekli šajos apstākļos, **uzrakstiet** ķīmiskās reakcijas vienādojumu cietvielu veidošanai, kā minēts **citātā F**. Izmantojiet koeficientu 1 skābeklim. **Aprēķiniet** līdzsvara konstanti reakcijai pie 298 K.

Vienādojums:

Aprēķins:

$K =$

Daļa B: Mora metode

Mora metode balstās uz Cl^- jonu kolorimetrisku titrēšanu ar Ag^+ joniem kālija hromāta (2K^+ , CrO_4^{2-}) klātbūtnē. Trīs pilieni ($\sim 0.5 \text{ mL}$) K_2CrO_4 šķīduma ar aptuveno koncentrāciju $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ tika pievienoti $V_0 = 20.00 \text{ mL}$ nātrijs hlorīda šķīdumam ar koncentrāciju C_{Cl} . Šis šķīdums tika titrēts ar sudraba nitrātu (Ag^+ , NO_3^-) ar $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$, kas noveda pie nogulšņu **A** veidošanās. Sarkanas nogulsnes (cietviela **B**) parādījās pēc $V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ mL}$.

8. **Uzrakstiet** ķīmiskās reakcijas vienādojumus abām reakcijām, kas notiek eksperimentā.
Aprēķiniet atbilstošās līdzsvara konstantes.

$$K^{\circ}_1 =$$

$$K^{\circ}_2 =$$

9. **Identificējiet** cietvielas.

Cietviela **A**:

Cietviela **B**:

10. **Aprēķiniet** nezināmo koncentrāciju C_{Cl} hlorīdjonu nātrija hlorīda šķīdumā.

Aprēķins:

$$C_{\text{Cl}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

*Ja nevarējāt noteikt C_{Cl} , izmantojiet $C_{\text{Cl}} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$
 atlikušajā uzdevumā.*

11. **Aprēķiniet** minimālo tilpumu $V_{\text{Ag}}(\text{min})$, no kura AgCl(s) izkrīt nogulsnes.

Aprēķins:

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \quad \text{mL}$$

12. **Aprēķiniet** šķīdumā palikušo koncentrāciju $[\text{Cl}^-]_{\text{pal}}$ hlorīdjoniem brīdī, kad sudraba hromāts sāk izgulsnēties. **Pamatojiet**, kāpēc CrO_4^{2-} ir labs beigu punkta indikators, salīdzinot divas vērtības.

Aprēķini:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{pal}} = \quad \quad \quad \text{mol L}^{-1}$$

CrO_4^{2-} ir labs beigu punkta indikators tādēļ, ka:

Uzdevums	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	8	Kopā
T4 7%	Punkti	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Rezultāts									

Uzdevums T4: No šaujampulvera līdz joda atklāšanai

19. gadsimtā franču uzņēmējs B. Kurtua specializējās nitrāta **A** ($M_A(NO_3)_m$) ražošanā, kas tika izmantots kā šaujampulveris. Sākotnēji importēts no Āzijas, **A** vēlāk tika iegūts no nitrāta **B** ($M_B(NO_3)_n$), izmantojot apmaiņas reakciju ar **C**, kuru iegūst no alģēm.

- Nosakiet** nitrātu **A** un **B** formulas zinot, ka tie ir bezūdens sāļi ar sārmu vai sārmzemju metāliem (M_A un M_B). Viens no nitrātiem satur ne vairāk kā 1 masas % nemetāliskus piemaisījumus, turpretim otrs satur 9 ± 3 masas % piemaisījumus. Metālu M_A un M_B saturs paraugos attiecīgi ir 38.4 masas % un 22.4 masas %. **Pamatojiet** savu atbildi ar aprēķiniem.

A:

un B:

Lai iegūtu **A**, 262.2 g cieta savienojuma **C** tika pievienots šķīdumam, kurš saturēja 442.8 g **B**. **B** ir pārākumā. Rezultātā veidojās 190.0 g baltu nogulšņu **D**, kas tika atdalītas ar filtrēšanu. Filtrāts tika iztvaicēts un iegūts cietvielu maisījums **E**, kurš tika sildīts līdz konstantai masai (maisījums satur tikai nitrītus, NO_2^-). Vienīgais gāzveida produkts bija skābeklis: 60.48 L pie 0 °C un 1 atm (skābekli var uzskatīt par ideālu gāzi).

2. **Aprēķiniet** saturu (izteiktu masas %) maisījumam **E** pieņemot, ka tas saturēja tikai **A** un **B**, un, ka izmantotais **C** tika lietots tīrā bezūdens formā.

masas % **A**: un **B**:

3. **Nosakiet** savienojumu **C** un **D** formulas un uzrakstiet ķīmiskās reakcijas vienādojumu starp **B** un **C**.

C:

un **D:**

Reakcija starp **B** un **C**:

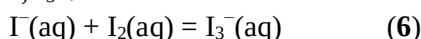
1811. gadā, strādājot ar aļģu pelniem, Kurtua novēroja, ka vara trauki nolietojās ātrāk kā parasti. Kamēr viņš pētīja šo parādību, viņa kaķis iegāja laboratorijā un izgāza koncentrētas sērskābes šķīdumu uz sausajiem aļģu pelniem: violeti tvaiki pēkšņi izgaroja no trauka (**1**, sērskābe ir oksidants): tika atklāts jods (I_2)! Jods bija iemesls vara korozijai (**2**). Tomēr joda medicīniskā pielietojuma dēļ Kurtua atvēra jaunu rūpnīcu joda ražošanai no aļģēm, apstrādājot tās ar hloru.

Mūsdienās jods tiek iegūts no reaģentiem (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) vai (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**).

4. **Uzrakstiet** ķīmisko reakciju vienādojumus reakcijām **1–5**.

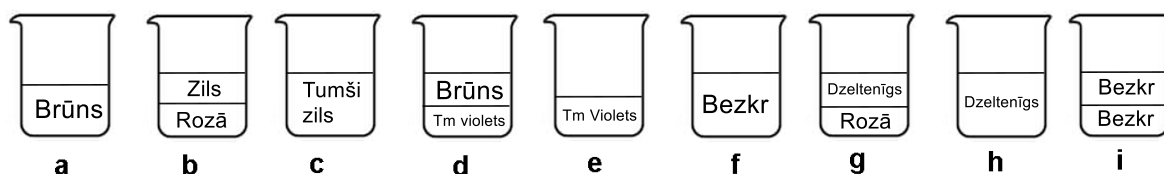
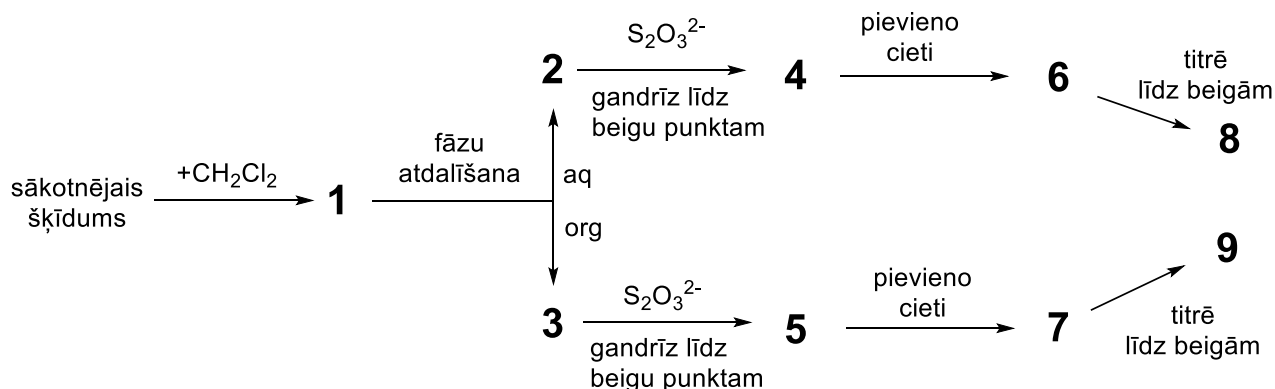
1
2
3
4
5

Joda šķīdība ūdenī ir ļoti maza, tomēr tā strauji pieaug, ja šķīdumam pievieno jodīdjonus. Tie veido kopīgus jonus, piemēram, trijodīdu, I_3^- :



Līdzsvars (**6**) tika pētīts, izmantojot I_2 ekstrakciju ar dihlorometānu. Novērots, ka I^- un I_3^- nešķīst organiskajos šķīdinātājos, bet I_2 šķīst, un, kad tas ir ekstrahēts, tas ir 15 reizes koncentrētāks dihlormetānā salīdzinot ar ūdeni.

Tika veikts sekojošs eksperiments. Sākotnējais šķīdums tika sagatavots, izšķīdinot dažus joda kristālus 50.0 mL kālija jodīda (0.1112 g) ūdens šķīdumā. Pēc tam 50.0 mL dihlormetāna tika pievienoti un maisījums sakratīts līdz iestājās līdzsvars. Pēc fāžu sadalīšanās katra fāze tika titrēta ar 16.20 mL (organiskā fāze) un 8.00 mL (ūdens fāze) nātrija tiosulfāta pentahidrāta (14.9080 g uz 1.000 L šķīduma) šķīdumu cietes klātbūtnē. Process attēlots shēmā zemāk:



Bezkr = bezkrāsains Tm = tumši

5. **Savienojiet** soļus shēmā (1–9) un shematiskās bildes (a–i), kas tos attēlo.

Solis	Bilde
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Uzrakstiet** ķīmiskos vienādojumus divām iespējamām reakcijām, titrējot ūdens fāzi, starp jodu saturošām daļiņām un nātrija tiosulfātu.

7. **Aprēķiniet** joda masu, kas tika izmantota sākotnējā šķīduma pagatavošanai.

$m(\text{I}_2) =$

g

8. **Aprēķiniet** līdzsvara konstanti K° reakcijas (6) līdzsvaram.

$$K^\circ =$$

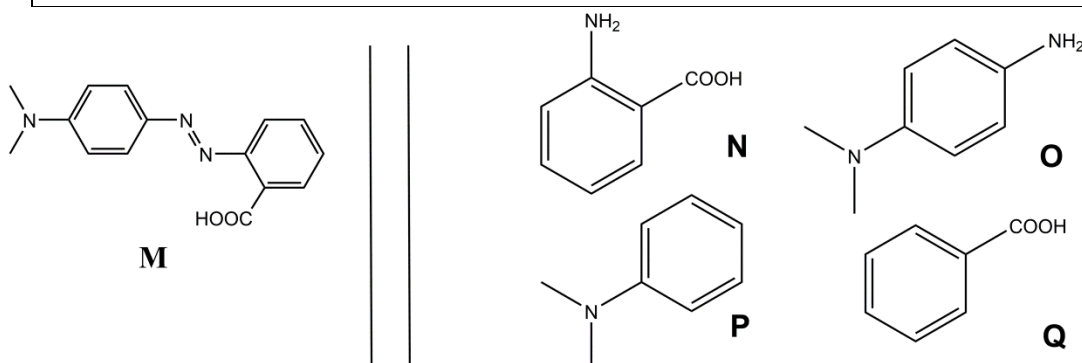
Uzdevums	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Kopā
T5 8%	Punkti	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Rezultāts													

Uzdevums T5: Azobenzola – β -ciklodekstrīna kompleksi nanomašīnu veidošanai

Nanomašīnas ir molekulārie savienojumi, kas ļauj pārvērst enerģiju nano-kustībā, kam atrodami vairāki pielietojumi, to starpā izmantošanai kā zāļvielu vektoriem. Daļa no nanomašīnām balstās uz azo savienojumu ($R-N=N-R'$) izomerizāciju pēc to apstarošanas.

1. **Uzzīmējiet** azobenzola ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) izomērus un **novelciet** līniju starp vistālākajiem oglekļa atomiem. **Salīdziniet** šos divus attālumus (d_{trans} un d_{cis}).

<i>trans</i>	<i>cis</i>
Salīdzinājums: d_{trans} d_{cis}	



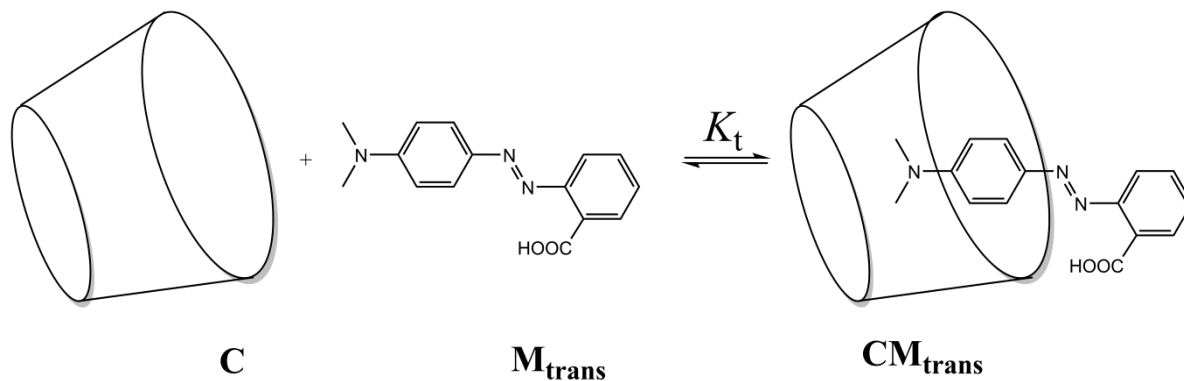
1.attēls – Iespējamie reaģenti **M** sintēzei.

2. **M** var tikt sintezēts divos soļos no vienkāršiem reaģentiem (1.attēls). No dotajiem reaģentiem (**N** līdz **Q**) **izvēlieties**, no kuriem var iegūt **M** ar augstu stereoselektivitāti. Pirmajā sintēzes solī kā reaģents tiek izmantots nātrijs nitrīts ($NaNO_2$) aukstā sālsskābē.

Reaģenti:	un
-----------	----

Asociācijas konstantes K_t noteikšana

β -ciklodekstrīns (**C**, 2.attēls) ir ciklisks glikozes heptamērs, kurš var veidot kompleksus ar azo savienojumiem. Jautājumos 3 līdz 6, izmantojot spektroskopiju, tiks noteikta asociācijas konstante K_t , kura raksturo kompleksa veidošanos, kurš parādīts 2.attēlā.



2.attēls – CM_{trans} kompleksa veidošanās

Vairāki šķīdumi tika izveidoti, sajaucot **C** un **M_{trans}** dažādās proporcijās, lai sasniegtu sākotnējās koncentrācijas $[\text{C}]_0$ un $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$. Kamēr $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ ir nemainīgs visos šķīdumos, $[\text{C}]_0$ mainās. Pie noteikta viļņa garuma tiek sekots absorbcijas atšķirībai ΔA starp absorbciju katram šķīdumam un tīra **M_{trans}** šķīdumam. Molāros absorbcijas koeficientus vielām **CM_{trans}** un **M_{trans}** apzīmējam attiecīgi $\varepsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$ un $\varepsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$. L ir gaismas ceļa garums paraugam. Vielas **C** (ε_{C}) absorbcija ir neievērojama.

3. **Pierādiet**, ka $\Delta A = \alpha \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}]$ un **izsakiet** α ar zināmo/-ajām konstanti/-ēm.

Pierādījums:

$$\alpha =$$

4. **Pierādiet**, ka gadījumā, kad **C** ir lielā pārkumā attiecībā pret **M_{trans}** (t.i. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), **C** koncentrācija var tikt uzskatīta kā konstanta $[C] \approx [C]_0$.

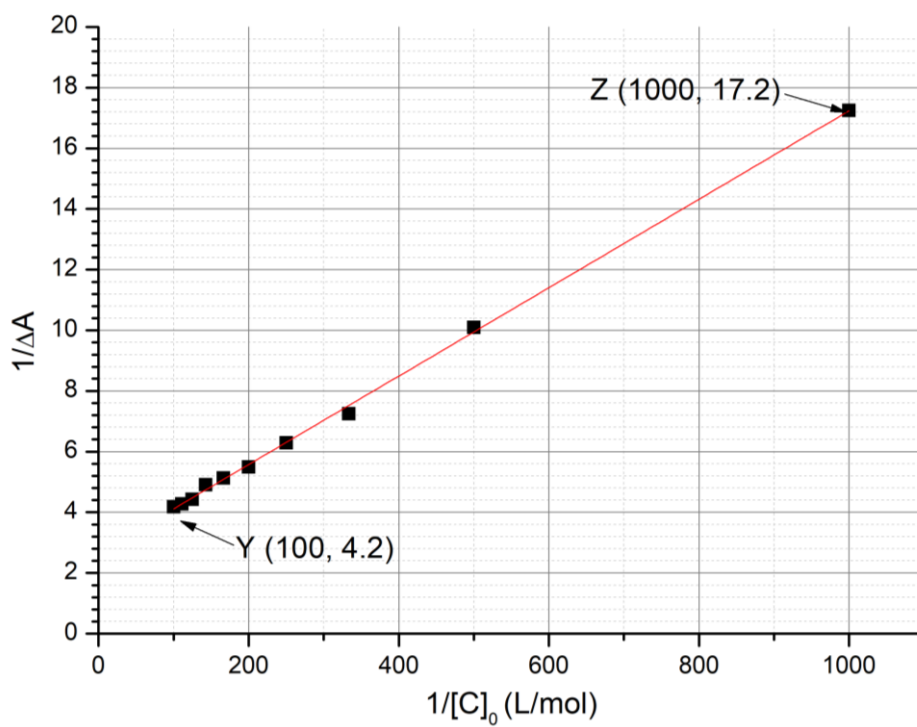
Pierādījums:

5. **Pierādiet**, ka, kad **C** ir lielā pārkumā attiecībā pret **M_{trans}** (i.e. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ un **izsakiet** β ar zināmo/-ajām konstanti/-ēm un sākotnējo/-ām koncentrāciju/-ām.

Pierādījums:

$$\beta =$$

6. **Nosakiet** K_t , izmantojot doto eksperimentālo līkni (3.attēls).



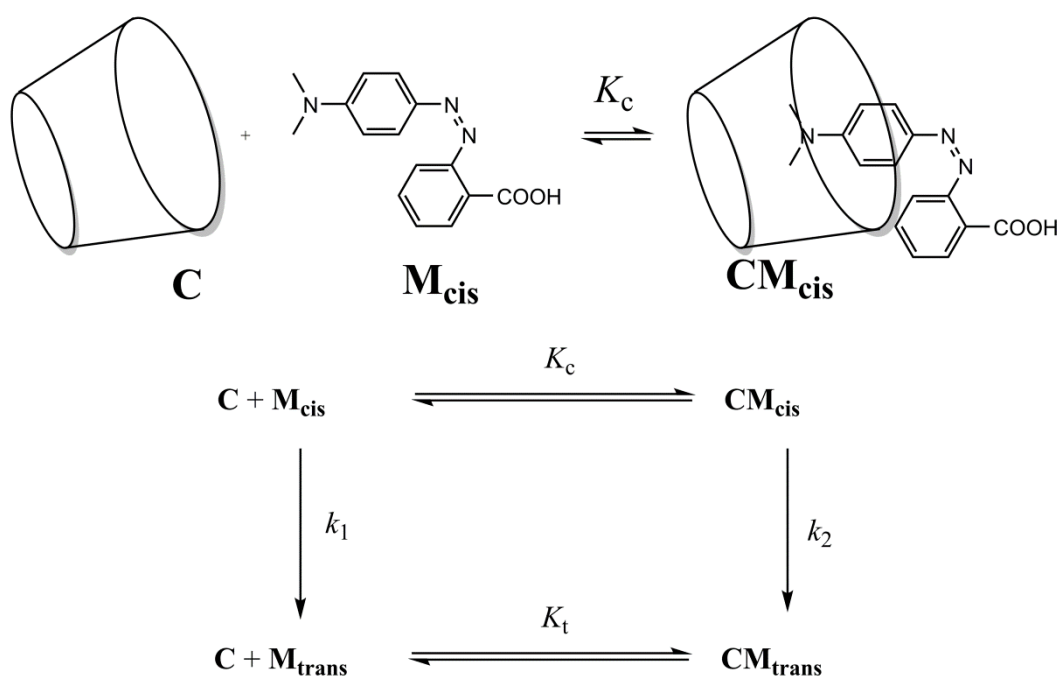
3.attēls $1/\Delta A$ grafiks attiecība pret $1/[C]_0$.

Aprēķini:

$$K_t =$$

Asociācijas konstantes K_c noteikšana

Jautājumos 7 līdz 9 asociācijas konstante K_c tiks atrasta ar kinētikas mērījumiem, kuri atbilst kompleksam CM_{cis} , kas veidojas no M_{cis} . Paraugs, kurš satur tikai M_{trans} , tika apstarots, tādējādi veidojot zināmu daudzumu M_{cis} , $[\text{M}_{\text{cis}}]_0$. M_{cis} (brīvajā un kompleksajā formā) pēc tam izomerizējas par M_{trans} . Bez **C** klātbūtnes izomerizācija ir pirmās pakāpes ar ātruma konstanti k_1 . Kompleksācijas līdzsvars ir daudz ātrāks par izomerizāciju. Kinētiskā shēma, kas atbilst eksperimentam, attēlota 4.attēlā.



4.attēls – Kinētiskā shēma M_{cis} izomerizācijai **C** klātbūtnē.

Kopējā M_{cis} (brīvā un kompleksētā) pazušanas ātrums r ir definēts kā

$$r = k_1[\text{M}_{\text{cis}}] + k_2[\text{CM}_{\text{cis}}]$$

Eksperimentāli noteikts, ka r ir pirmās pakāpes reakcija ar ātruma konstanti k_{obs} :

$$r = k_{\text{obs}}([\text{M}_{\text{cis}}] + [\text{CM}_{\text{cis}}])$$

7. **Pierādiet**, ka $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[\text{C}]}{1 + K_c[\text{C}]}$ un **izsakiet** γ un δ ar zināmo/-ajām konstanti/-ēm.

Pierādījums:

$\gamma =$

un

 $\delta =$

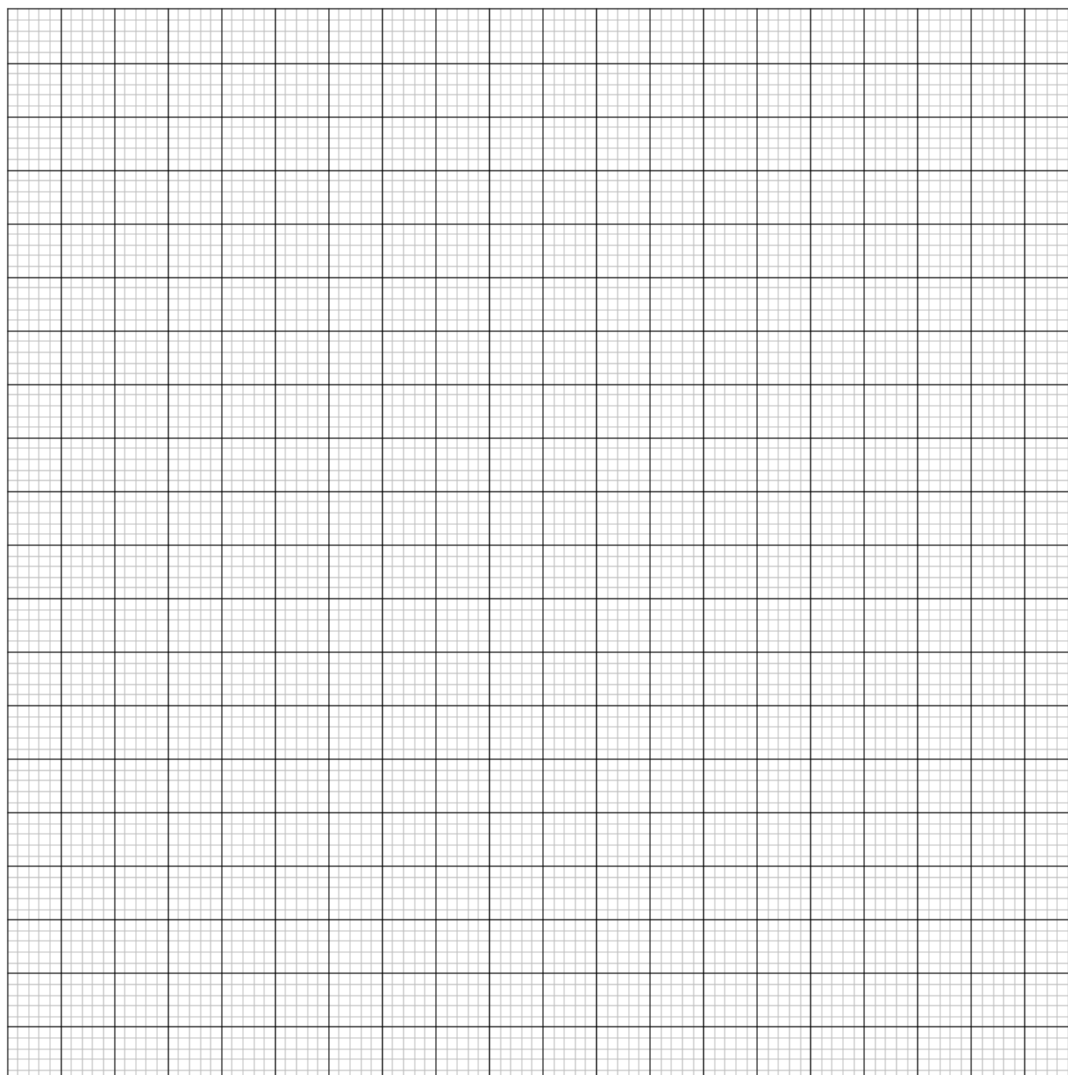
8. **Izvēlies**, kādā/-os gadījumā/-os reakcijas pusperiods $t_{1/2}$ attiecībā pret k_2 var tikt izteikts kā $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[C]_0)$, pieņemot, ka $[C]_0 \gg [M_{cis}]_0$. **Pamatojiet** jūsu atbildi matemātiski.

- ☐ Ļoti lēna izomerizācija M_{cis} kompleksā ar ciklodekstrīnu
☐ Brīvā M_{cis} ļoti lēna izomerizācija
☐ CM_{cis} ir ļoti stabils
☐ CM_{trans} ir ļoti stabils

Pierādījums:

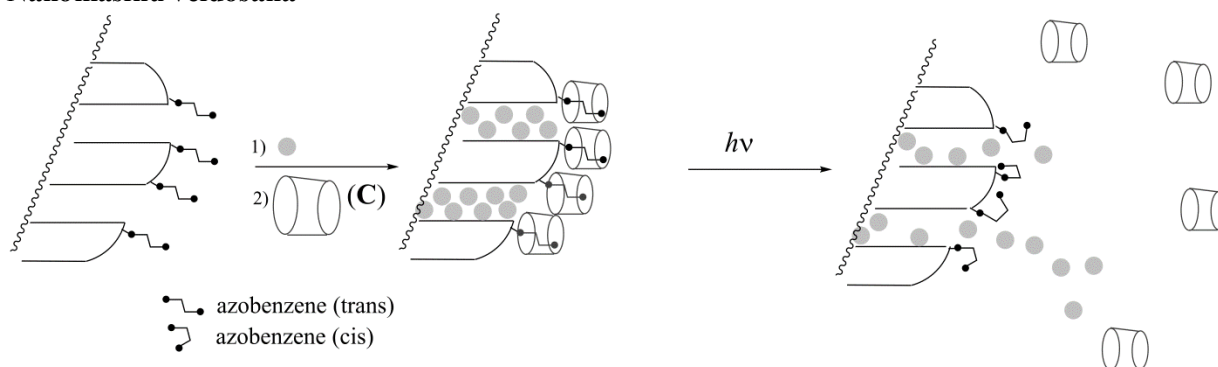
9. Pieņemot, ka apstākļi/-ļi no jautājuma 8 izpildās, **nosakiet** K_c , izmantojot lineāro regresiju ar datiem, kas doti zemāk. Jūs drīkstat izmantot kalkulatoru vai arī uzzīmēt grafiku.

$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$	5.9
$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.2	$5.0 \cdot 10^{-3}$	7.7
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.6	$7.5 \cdot 10^{-3}$	9.9
$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	12.6



Lineārās regresijas vienādojums:

$$K_c =$$

Nanomašīnu veidošana

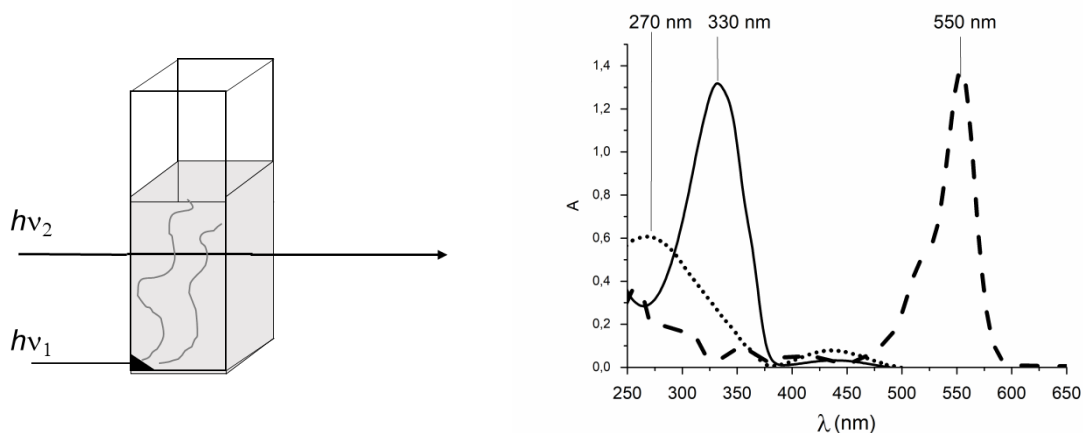
5.attēls –Azobenzola-ciklodekstrīna kompleksa sadalīšanās apstarošanas izomerizācijas ietekmē, kas atļauj krāsas pigmenta (pelēkie aplī) transportēšanu.

Cits azobenzols (kuram $K_c \ll K_t$), sākotnēji *trans* izomērā, tika kovalenti piesaistīts silīcija dioksīdam (5.attēls). Silīcija dioksīda poras tika piepildītas ar krāsu (rodamīns B, pelēkie aplī Fig. 5). Pēc C pievienošanas, izveidojās komplekss, kurš poras bloķē un liedz izdalīt krāsu.

10. **Izvēlieties** piemērotāko(s) nosacījumu(s) (tikai viena izvēle), lai poras būtu nobloķētas C klātbūtnē, un krāsa izdalītos tikai pēc apstarošanas.

- | | |
|--------------------------|----------------------------|
| ☐ | $K_t \gg 1$ |
| ☐ | $K_t \gg 1$ un $K_c \ll 1$ |
| ☐ | $K_t / K_c \ll 1$ |
| ☐ | $K_t \gg 1$ un $K_c \gg 1$ |
| ☐ | $K_c \ll 1$ |

Šis azobenzola-silīcija dioksīda materiāls tika uzpildīts ar krāsu un ievietots kivetes stūrī (6.attēls), tā, lai tas nevar kustēties šķīdumā. Materiāls tika apstarots ar gaismu, kuras viļņa garums ir λ_1 , lai aizsāktu krāsas izlaišanu no porām (5.attēls). Lai sekotu šim procesam tika mērīta šķīduma absorbcija ar gaismu, kuras viļņa garums ir λ_2 .



6.attēls – Kreisajā pusē: eksperimentālais iekārtojums, lai sekotu krāsas izlaišanai; labajā pusē: trans-azobenzola (pilnā līnija), cis-azobenzola (punktotā līnija) un rodamīna B (raustītā līnija) absorbcijas spektri.

11. **Nosakiet** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Nosakiet** λ_2 .

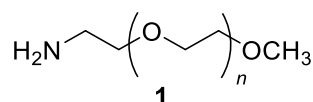
$\lambda_2 =$ nm

Uzdevums	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Kopā
T6 8%	Punkti	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Rezultāts										

Uzdevums T6: Bloka kopolimēra raksturojums

Bloka polimēriem, kurus iegūst, savienojot dažādus polimērus (blokus), piemīt specifiskas īpašības, piemēram, spēja pašsakārtoties. Šajā uzdevumā tiek pētīta šādas makromolekulas sintēze un raksturojums.

Pirmā bloka pētīšana

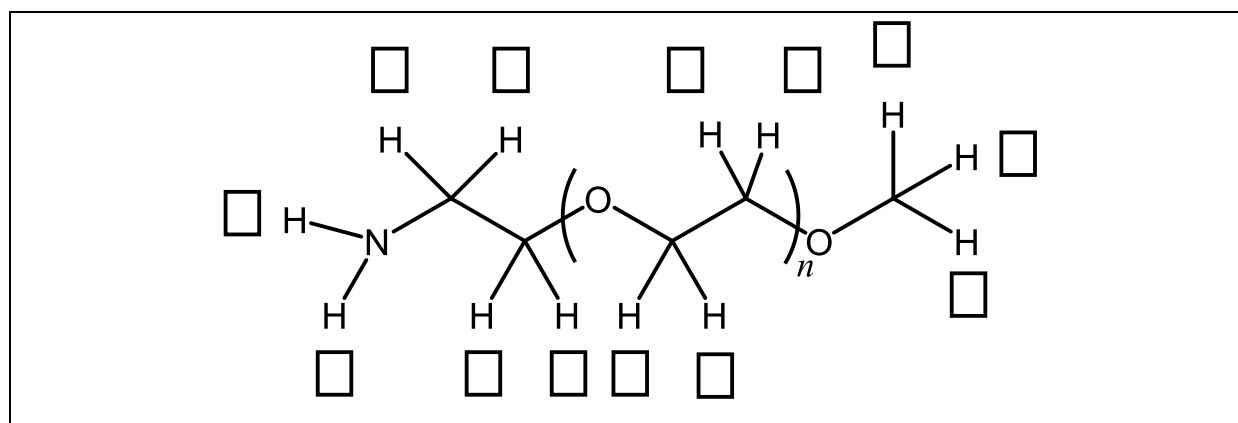


Pirmajā uzdevuma daļā pētīsim ūdenī šķīstošo homopolimēru **1** (α -metoksi- ω -aminopolietilēnglikols). ^1H KMR spektrs savienojumam **1** ($\text{DMSO}-d_6$, 60°C , 500 MHz) satur šādus signālus:

Apzīmējums	δ (ppm)	Signāla laukums
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

1.tabula. *pievienojot D_2O , signāls pie 2.7 ppm pazūd.

1. **Savienojiet** ^1H KMR signālus (a, b, c, d) no 1. tabulas ar atbilstošajiem protoniem.



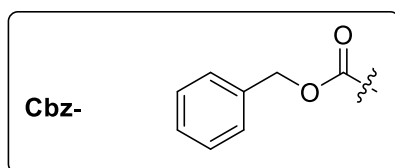
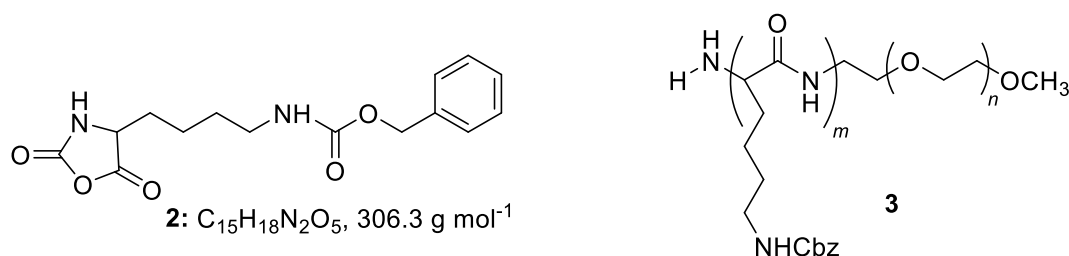
2. **Izsakiet** vidējo polimerizācijas pakāpi n kā funkciju no laukuma $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ (atkārtojošā fragmenta KMR signāla) un laukuma A_{OCH_3} (metil grupas KMR signāla). **Aprēķiniet** n .

$$n =$$

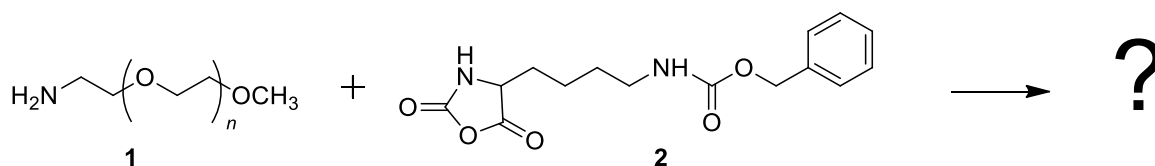
Ja nespējāt aprēķināt vērtību n , izmantojiet $n = 100$ visa atlikušajā uzdevumā.

Divu bloku kopolimēra pētījumi

Kopolimēra otrā bloka sintēzi veic reakcijā starp **1** un **2** (ϵ -(benziloksikarbonil)-lizīna *N*-karboksianhidrīds). Reakcijā veidojas bloka kopolimērs **3**.

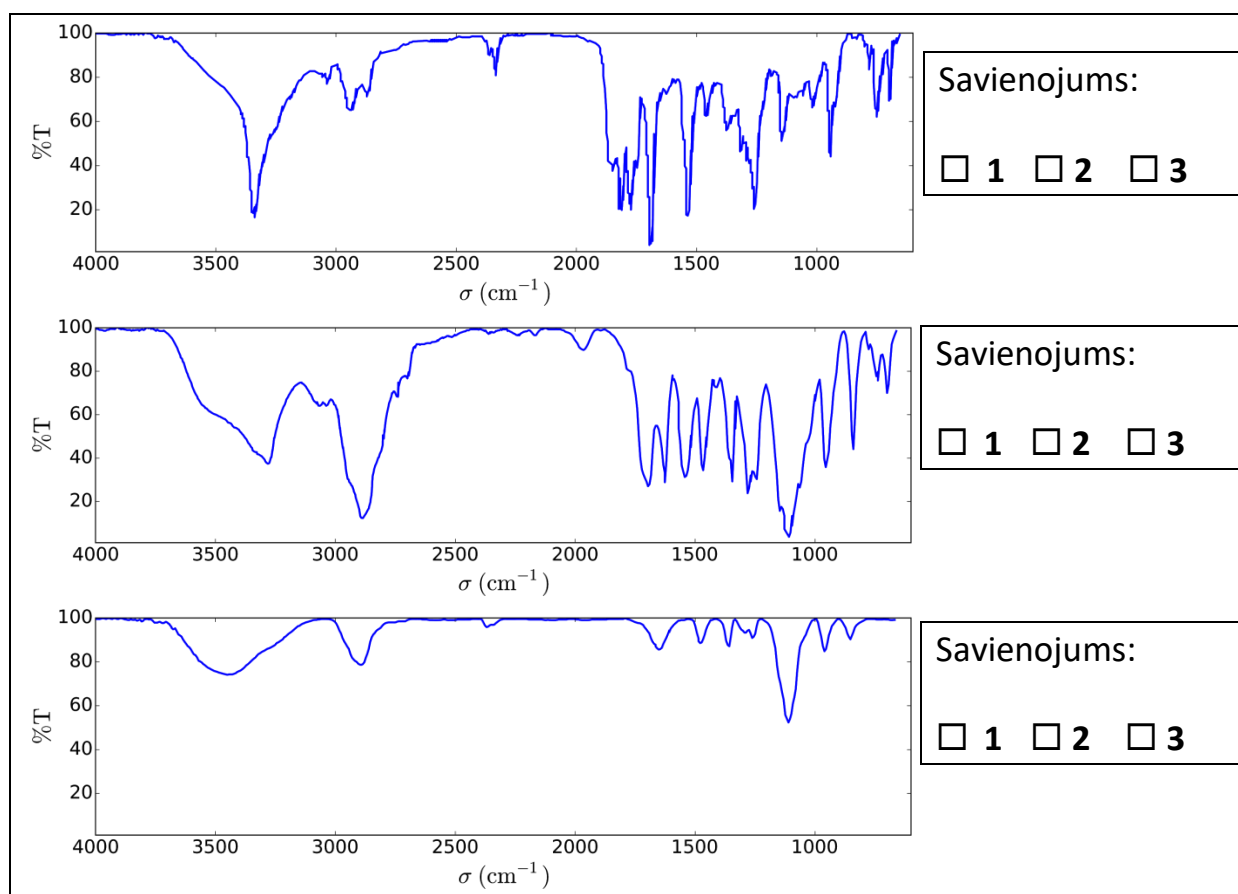


3. **Uzzīmējiet** reakcijas starpsavienojumu, kas veidojas pirmajā solī pēc savienojuma **1** pievienošanas pie **2**. Mehānisma otrais solis noved pie gāzes **G** veidošanās. **Uzzīmējiet** tās struktūru.

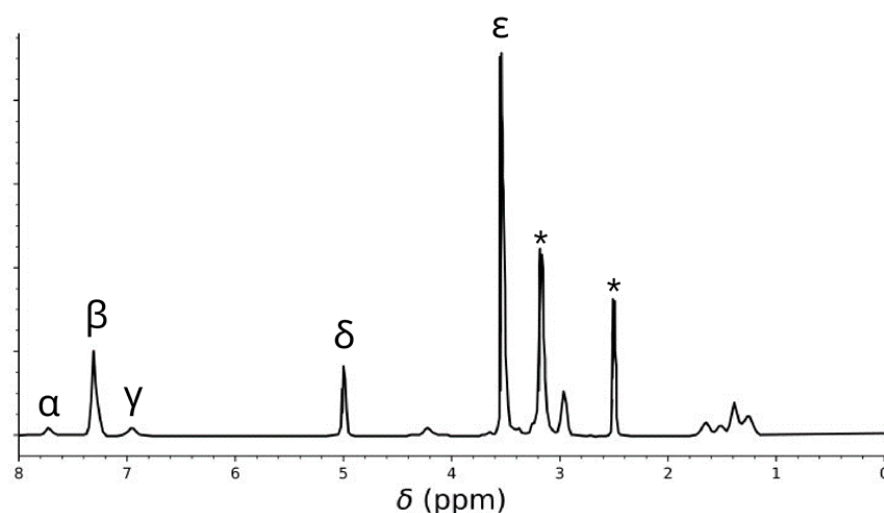


G:

4. Savienojumu raksturošanai izmanto infrasarkanos (IS) mērījumus. **Savienojiet** trīs IS spektrus ar savienojumiem **1**, **2** un **3**.



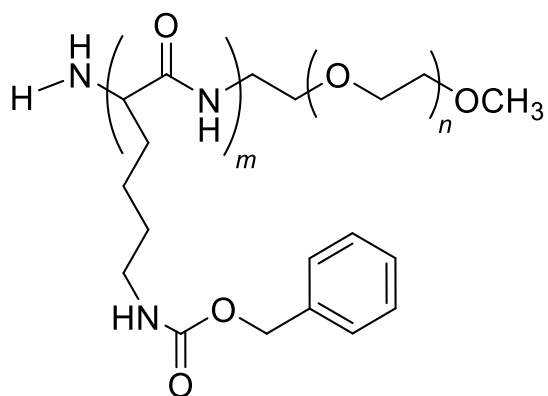
5. ^1H KMR spektrs kopolimēram **3** ($\text{DMSO}-d_6$, pie $60\text{ }^\circ\text{C}$, 500 MHz) ir parādīts 1. attēlā. Izmantojot dažus vai visus KMR signālus un to laukumus, kuri norādīti 2. tabulā, **aprēķiniet** tā vidējo molmasu M_n , izmantojot n no 2. jautājuma. **Apvelkot** apli ap atomu grupu/-ām, norādiet, kuru/-as grupu/-as izmantojāt un **norādiet** tās/to attiecīgo(s) simbolu(s) (α , β , ...).



2. tabula

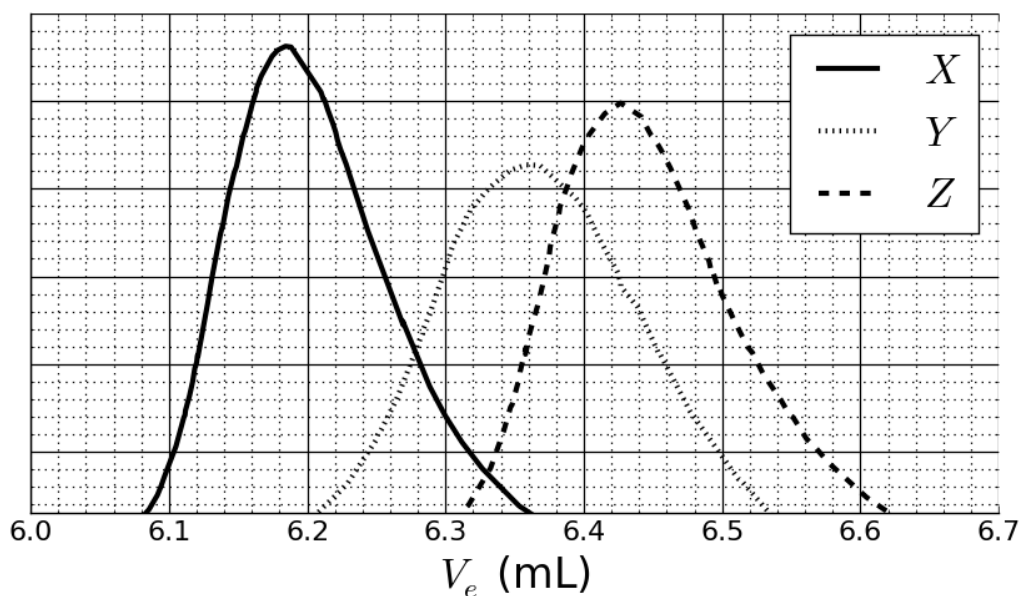
Signāls	Laukums
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622

1. attēls. – signāli atzīmēti ar * atbilst šķīdinātājam un ūdenim.



$M_n =$ kg mol⁻¹
Norādiet atbildi ar diviem cipariem aiz komata.

Reagējot savienojumiem **1** un **2** 40 °C temperatūrā, pēc 20 stundām veidojās kopolimērs **3a**, pēc 25 stundām - **3b** un pēc 30 stundām - **3c**. Izmēru izslēdzošās hromatogrāfijas (SEC) eksperimenti ir parādīti 2. attēlā.



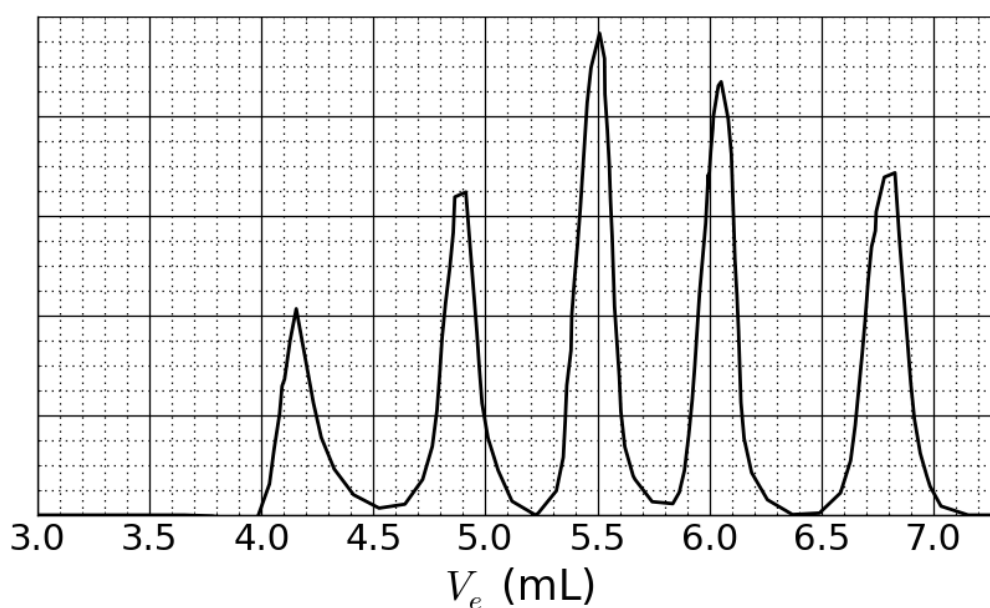
2. attēls – SEC hromatogramma savienojumiem **3a**, **3b** un **3c** kā funkcija no eluēšanas tilpuma V_e .

6. **Savienojiet** signālus 2. attēlā ar kopolimēriem **3a**, **3b** un **3c**.

3a:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3b:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3c:	☐ X	☐ Y	☐ Z

Lai veiktu hromatogrāfijas kalibrēšanu, pētīja standarta polimēru maisījumu ar precīzi zināmām masām (3, 30, 130, 700 un 7000 kg mol⁻¹) (3. Attēlā).

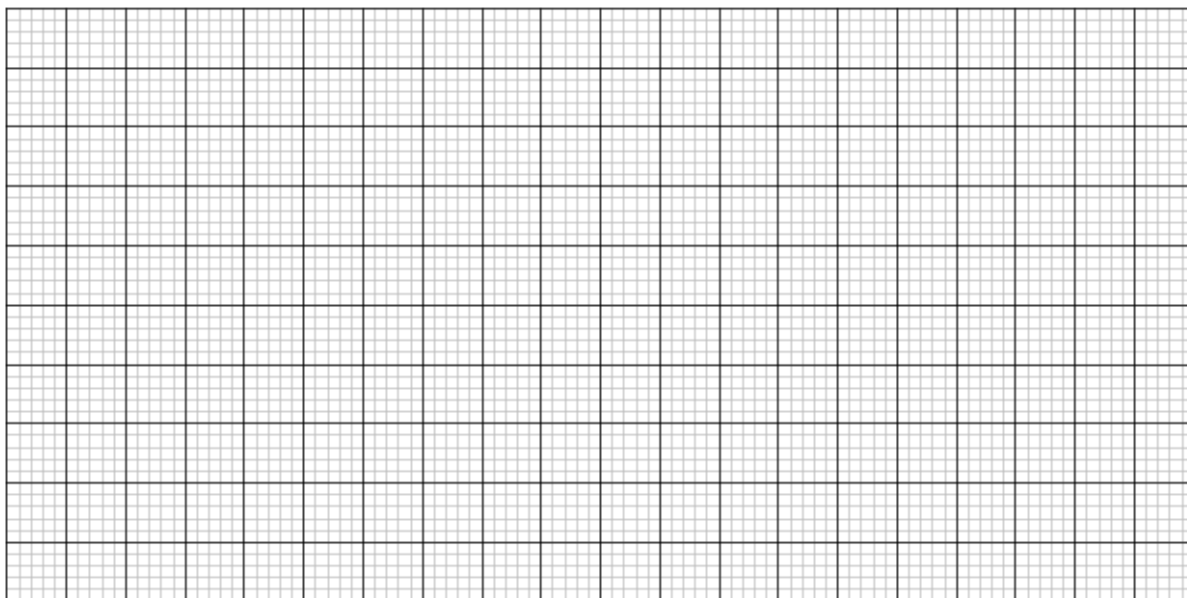
Logaritms molmasai ir lineāri atkarīgs no eluēšanas tilpuma V_e .



3.attēls – SEC hromatogramma standartu maisījumam.

7. Izmantojot SEC līknes 2. un 3. attēlos, **nosakiet** V_e polimēram, kurš atbilst līknei X un izmantojiet to, lai **aptuveni aprēķinātu** polimerizācijas pakāpi m otrajam blokam. **Detalizēti** parādiet aprēķinus; jūs varat izmantot kalkulatoru vai veidot grafiku.

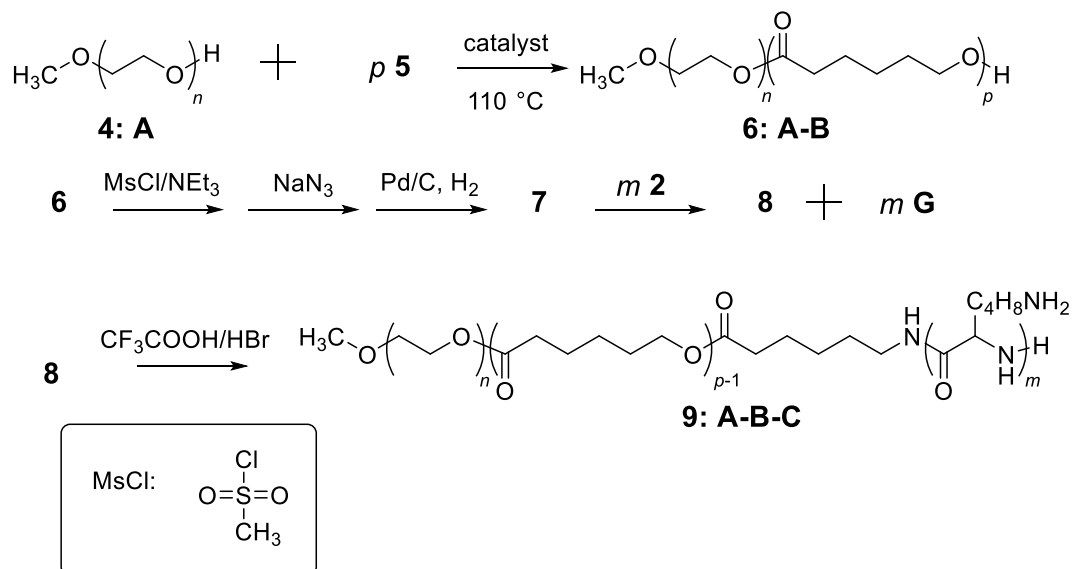
$V_e =$ mL



$m =$

Trīs bloku kopolimēra sintēze

Bioloģiskiem mērķiem (piemēram, micellu veidošanai) nepieciešamais trīs bloku kopolimērs **9** var tikt sintezēts, ieviešot vidējo bloku **B**, izmantojot monomēru **5**.



8. **Uzzīmējiet** struktūras savienojumiem 5, 7 un 8.

5 (citi produkti bez **6:A-B** netiek iegūti)

7 (pēdējā solī veidojas gāze)

8

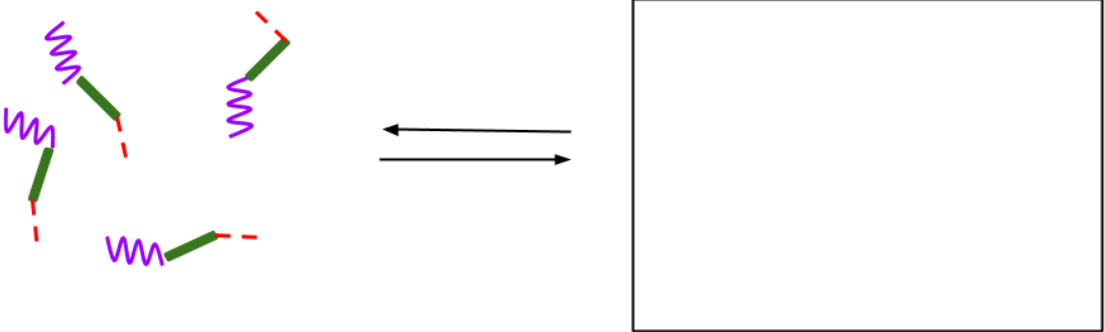
9. Amfifīlie bloka kopolimēri, piemēram, **9: A-B-C** var tikt izmantoti medicīnā, jo tie ūdenī pašsakārtojas un veido micellas (pH = 7), kuras var tikt izmantotas kā zāļu vielu vektori. **Savienojiet** katram polimēra blokam attiecīgo īpašību. **Uzzīmējiet** micellas shēmu, izmantojot tikai 4 polimēru ķēdes.

A:	☐ hidrofobs	☐ hidrofilš
B:	☐ hidrofobs	☐ hidrofilš
C:	☐ hidrofobs	☐ hidrofilš

A 

B 

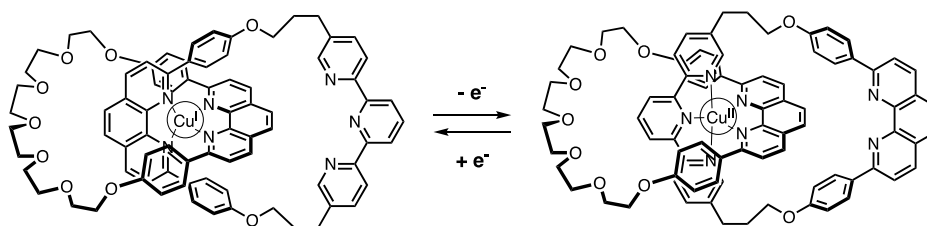
C 



Uzdevums T7: Cikla kustība [2]katenānā

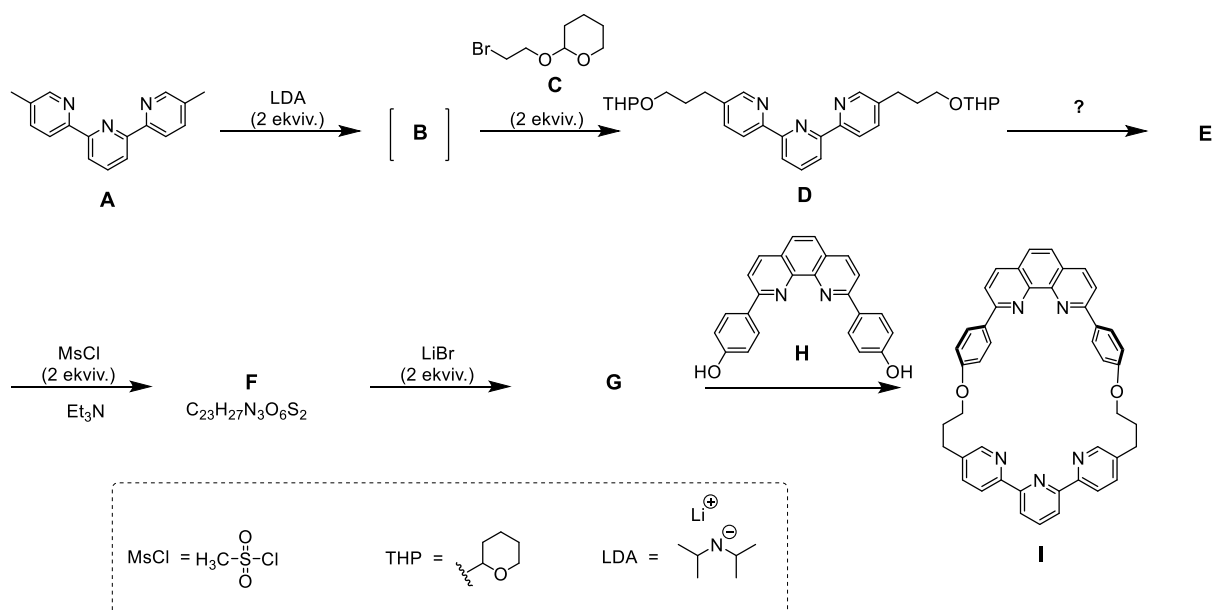
Uzdevums	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Kopā
T7 6%	Punkti	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Rezultāts												

2016. gadā Nobela prēmiju ķīmijā saņēma Ž. P. Savāžs, Sers Dž. F. Stodarts un B. L. Feringa "*par molekulāro mašīnu dizainu un sintēzi*". Kā piemērs tādām ir [2]katenāns, molekula, kas sastāv no diviem kopīgi saslēgtiem gredzeniem. Šajā sistēmā viens makrocikls satur tikai vienu fenantrolīna (bidentātu) ligandu, otrs satur divus ligandus: fenantrolīnu un terpiridīnu – tridentātu ligandu. Vara jonu koordinē viens ligands no katra makrocikla. Atkarībā no vara oksidēšanas pakāpes (+I vai +II), iespējamas divas konfigurācijas (1. attēlā).



1. attēls – Gredzena multistabilitāte [2]katenānā.

Zemāk parādīta makrocikla sintēze:



1. **Uzzīmējiet** savienojuma **B** struktūru.

B

2. **Uzzīmējiet** struktūras savienojumiem **E**, **F** un **G**.

E

F

G

3. No piedāvātajiem reakciju apstākļiem **izvēlieties**, kurā/-os iespējams iegūt **E** no **D**:

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C , THF

4. Sintēzes shēmā MsCl lieto, lai iegūtu:

- ☐ aizejošo grupu
- ☐ aizsarggrupu
- ☐ deaktivējošo grupu
- ☐ virzošo grupu

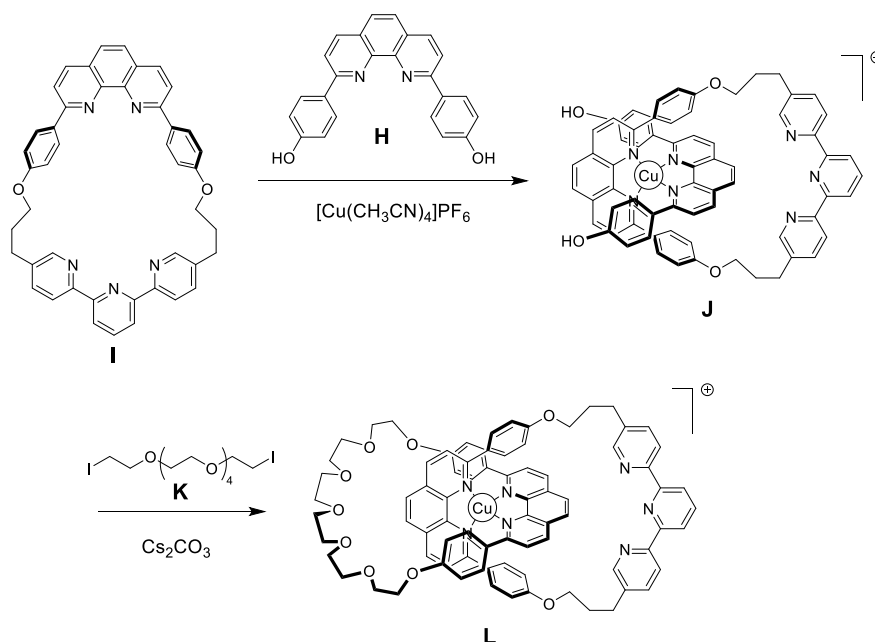
5. **G** iegūst reakcijā starp **F** un LiBr acetonā. Šī reakcija ir:

- ☐ elektrofilā aromātiskā aizvietošana
- ☐ nukleofilā aromātiskā aizvietošana
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **Uzzīmējiet** pārejas stāvokli ātrumu noteicošajam solim reakcijā **F** → **G**, parādot 3D ģeometriju. Attēlojiet tikai vienu reakcijas centru. Galvenā oglekļu ķēde var tikt apzīmēta ar R.

Pārejas stāvoklis:

- [2] Katenāna **L** sintēzē tiek izmantots vara kompleksa veidnes efekts (template effect):



7. **Uzrakstiet** Cu(0) pilno elektronu konfigurāciju tā pamatstāvoklī. Norādiet Cu oksidēšanās pakāpi kompleksā **J** un uzrakstiet Cu brīvā jona elektronu konfigurāciju, kura atbilst **J**.

Cu(0) elektronu konfigurācija:

Cu oksidēšanās pakāpe savienojumā **J**:

Cu elektronu konfigurācija savienojumā **J**:

8. **Izvēlieties** vara jonu ģeometriju savienojumā **L**. Pieņemiet, ka ligandi ap vara centru ir ideālā ģeometrijā, un **uzzīmējiet** kristālu laukam atbilstošos elektroniskos līmeņus d orbitālēm. **Aizpildiet** orbitāļu diagrammu. **Norādiet** lielāko iespējamo spinu (*S*) šajā kompleksā.

Cu ģeometrija savienojumā **L** ir:

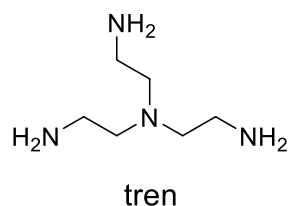
- ☐ Oktaedriskā
☐ Tetraedriskā
☐ Plakana kvadrātiskā
☐ Trigonāla bipiramīda

d orbitāļu šķelšanās un aizpildīšanās:

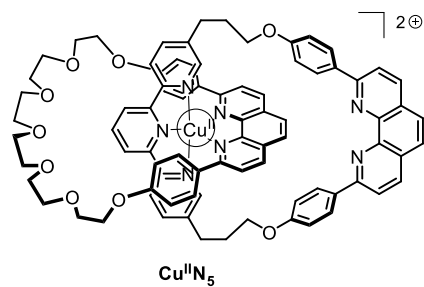
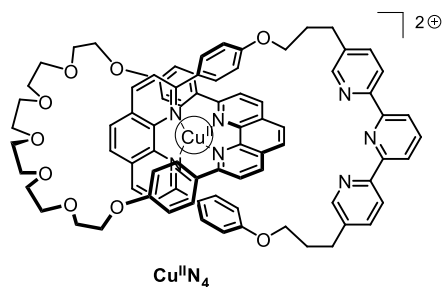
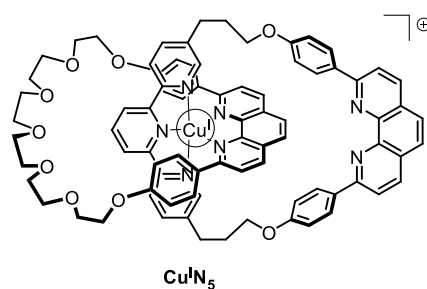
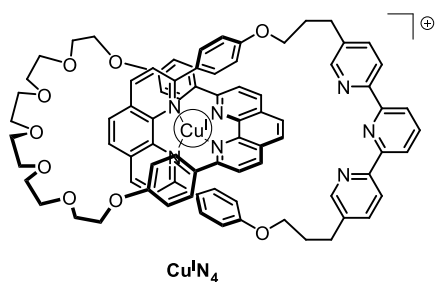
S =

9. No dotajiem savienojumiem **izvēlieties** to(s), kurš/-i var aizvākt vara jonu savienojumā **L**, lai iegūtu brīvu [2]katenānu:

- ☐ CH₃CN
☐ NH₄PF₆
☐ KCN
☐ tren



[2]Katenānā **L** vara jons var eksistēt divās oksidēšanas pakāpēs (+I) vai (+II), katrai no tām ir atšķirīgs koordinācijas apvalks (tetra- vai penta-koordinēts, attiecīgi).



2. attēls – [2]Katenāna **L** stāvokļi

Lai spriestu par Cu(I) kompleksu stabilitāti, var salīdzināt tā elektronisko struktūru ar cēlgāzu elektroniskajām struktūrām.

10. **Aizpildiet** tukšās vietas ar skaitļiem vai atzīmējot kastītē:

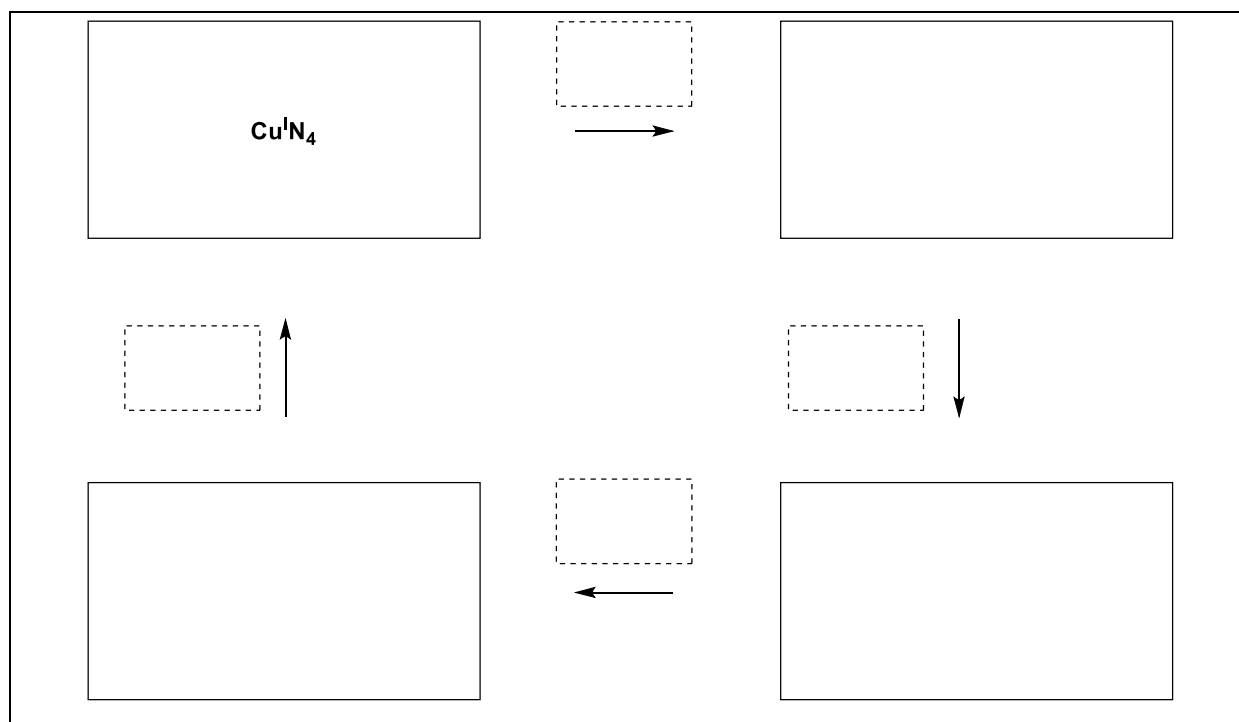
Cu^IN₄ kompleksam ir ... elektronu metāla koordinācijas apvalkā.

Cu^IN₅ kompleksam ir ... elektronu metāla koordinācijas apvalkā.

Cu^IN₄ komplekss ir ☐ stabilāks / ☐ mazāk stabils kā Cu^IN₅ komplekss.

11. **Aizpildiet** laukumus ar nepārtraukto malu, izmantojot 2. attēlā esošo kompleksu apzīmējumus, un **aizpildiet** shēmu, norādot sistēmas elektroķīmisko kontroli, izmantojot šādus apzīmējumus

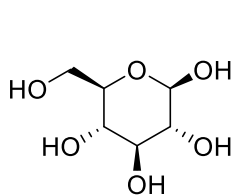
raustītajiem laukiem:  (rotācija); + e⁻ ; - e⁻.



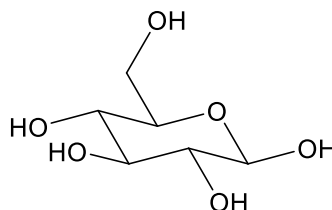
Uzdevums	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Kopā
T8 6%	Punkti	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Rezultāts																

Uzdevums T8: Inozitolu identificēšana un sintēze

Šajā uzdevumā definējam “3D struktūru” un “perspektīvas formulu” kā norādīts β-glikozei zemāk esošajā attēlā.



3D struktūra



perspektīvas formula

Inozitoli ir cikloheksān-1,2,3,4,5,6-heksaoli. Daži no šiem 6-locekļu karbocikliem, it īpaši mio-inozitols, ir iesaistīti bioloģiskos procesos.

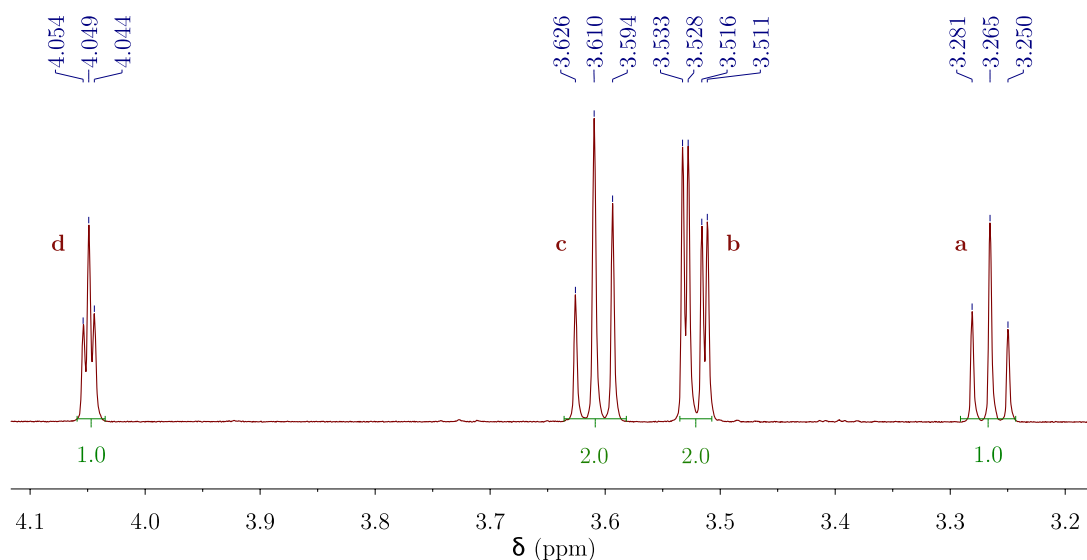
Mio-inozitola struktūra

1. **Uzzīmējiet** inozitolu struktūru, nenorādot stereoķīmiju.

Šī molekulu grupa satur 9 dažādus stereoizomērus, ieskaitot enantiomērus.

2. **Uzzīmējiet** visas 3D struktūras optiski aktīvajiem stereoizomēriem.

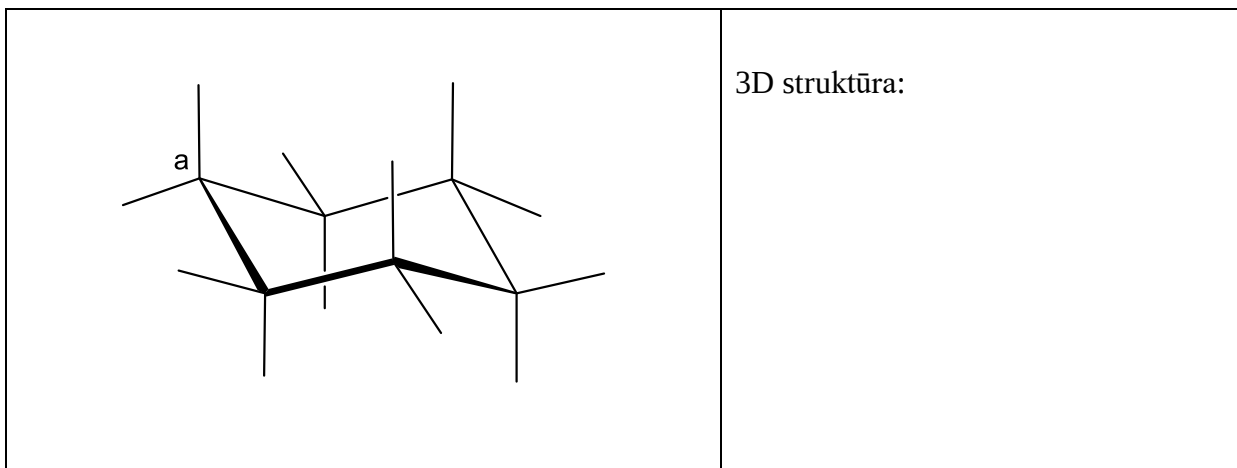
Tālāk pētīsim specifiska inozitola, mio-inozitola, struktūru. Tikai viens no tā krēsla konformēriem ir sastopams un tā struktūru var noteikt ar ^1H KMR spektru. Zemāk esošais spektrs tika uzņemts 600 MHz, izmantojot D_2O kā šķīdinātāju. Citi signāli no šī savienojuma netika novēroti spektrā. Integrāļi ir norādīti spektrā zem katra signāla.



3. **Uzrakstiet** molekulāro formulu galvenajam savienojumam, kurš veidojies paraugā no mio-inozitola, kuram atbilstu ^1H KMR spektrā novērotais protonu skaits.

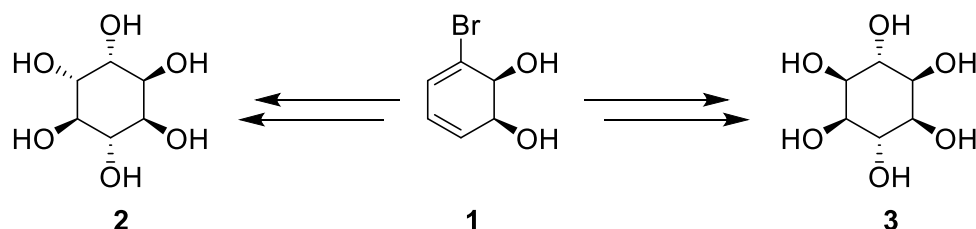
4. Balstoties uz protonu signālu skaitu un integrāļiem, **uzrakstiet**, cik simetrijas plakņu eksistē šajā molekulā.

5. **Aizpildiet** zemāk esošo perspektīvas zīmējumu mio-inozitola stabilākajai konformācijai. Tad **apzīmējiet** katru ūdeņradi ar atbilstošo burtu (**a**, **b**, **c** vai **d**) atbilstoši apzīmējumiem KMR spektrā augstāk. Protonam **a** jābūt uz oglekļa **a** šajā attēlojumā. **Uzzīmējiet** tā 3D struktūru.



Inozitolu sintēze

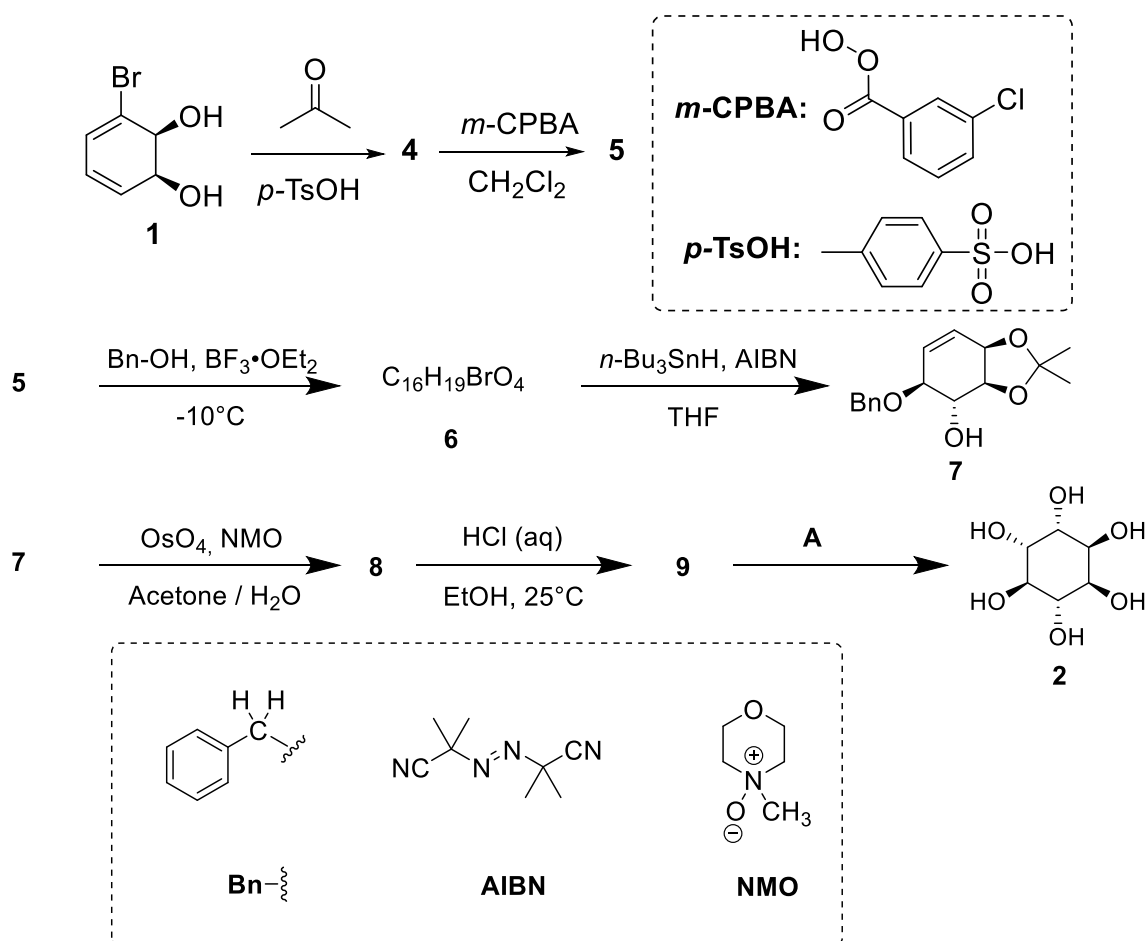
Medicīniskiem nolūkiem dažkārt nepieciešams sintezēt dažus inozitolu fosfātus lielā apjomā. Apskatīsim inozitola **2** sintēzi no bromdiola **1**.



6. **Izvēlieties** pareizo(s) apzīmējumu(s), kas savstarpēji raksturo **2** un **3**.

- ☐ enantiomēri
☐ epimēri
☐ diastereomēri
☐ atropoizomēri

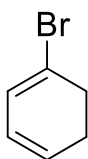
Inozitolu **2** var iegūt no savienojuma **1** 7 soļu sintēzē.



7. **Uzzīmējiet** 3D struktūru savienojumam **4**.

4

8. Reakcija, kurā veidojas savienojums **5**, notiek ar dubultsaiti, kurai ir lielāks elektronu blīvums. Apskatiet zemāk struktūru 1-brom-1,3-cikloheksadiēnam, kas ir savienojuma **4** apakšstruktūra. **Apvelciet** dubultsaiti ar lielāko elektronu blīvumu. Ar struktūrām **parādiet** visus elektroniskos efektus, kuri rodas broma dēļ.



9. **Uzzīmējiet** 3D struktūru mažorajam (galvenajam) diastereomēram **5**.

5

10. **Norādiet**, cik kopā stereoizomērus savienojumam **5** var iegūt ar šo sintēzi, sākot no enantiotīra savienojuma **1**.

11. Solī **5** → **6** var veidoties vēl kāds produkts ar tādu pašu molekulāro formulu, apzīmēts kā **6'**. **Uzzīmējiet** 3D struktūras savienojumiem **6** un **6'**.

6

6'

12. **Uzzīmējiet** 3D struktūras mažorajiem diastereomēriem **8** un **9**.

8	9
----------	----------

13. **Izvēlieties** apstākļus **A** (vienu vai vairākus) savienojuma **2** iegūšanai.

- ☐ H₂, Pd/C
☐ K₂CO₃, HF
☐ HCOOH, H₂O
☐ BF₃·OEt₂

14. Ja savienojumā **1** nebūtu broma, bez savienojuma **2** veidotos vēl kāds stereoizomērs. Ņemot vērā, ka stereoselektivitāte reakcijām šajā shēmā paliek nemainīga un, ka tālāk esošajos soļos tiek izmantoti tikpat ekvivalenti kā savienojumam **2**, **uzzīmējiet** 3D struktūru šim stereoizomēram un **norādiet** tā sakarību ar **2**.

- ☐ enantiomēri
☐ epimēri
☐ diastereoizomēri
☐ atropoizomēri

15. Savienojuma **2** sintēzē no savienojuma **1**, **izvēlieties**, kuros soļos tiek noņemtas aizsarg vai virzošās grupas.

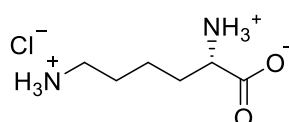
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

Uzdevums	Jautājums	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Kopā
T9 7%	Punkti	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Rezultāti														

Uzdevums T9: Levobupivakaīna sintēze

I.daļa

Vietējās anestēzijas līdzeklis bupivakaīns (pārdots kā Markaīns) ir Pasaules Veselības Organizācijas svarīgāko medikamentu sarakstā. Lai gan savienojums tiek izmantots kā racemāts, zināms, ka viens bupivakaīna enantiomērs, levobupivakaīns, ir mazāk kardiotsisks, tādējādi drošāks kā racemāts. Levobupivakaīnu var sintetēt no dabiskās aminoskābes L-lizīna.



L-Lizīna hidrohlorīds

- Nosakiet** absolūto konfigurāciju stereogēnajam centram L-lizīna hidrohlorīdā un **pamatojiet** savu atbildi, sakārtojot aizvietotājus pēc to prioritātes.

Konfigurācija:	Prioritāte 1 > 2 > 3 > 4:
☐ R ☐ S	

- Apzīmējums L L-lizīnā apzīmē tā relatīvo konfigurāciju. **Izvēlieties** pareizo(s) apgalvojumu(s):

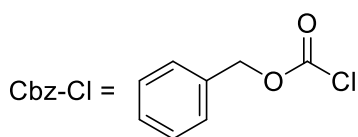
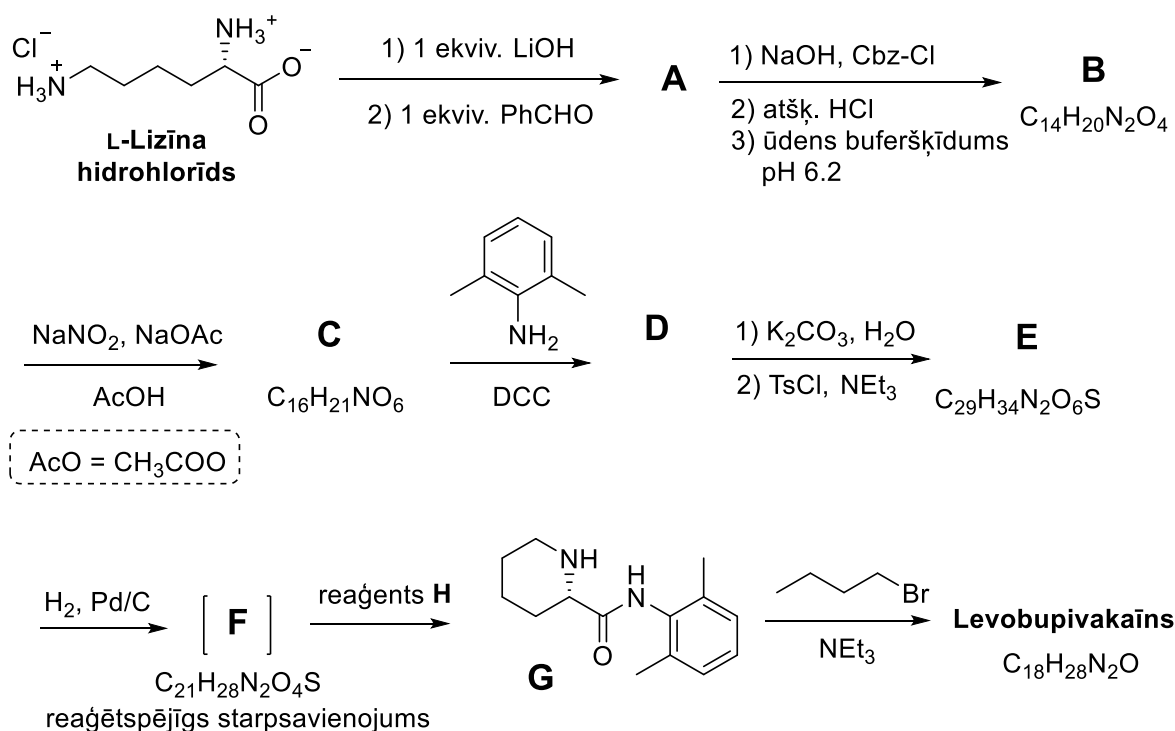
- ☐ Visas dabiskās L-aminoskābes ir dekstrorotējošas (dextrorotatory).
- ☐ Dabiskās L-aminoskābes var būt levorotējošas vai dekstrorotējošas.
- ☐ Visas dabiskās L-aminoskābes ir (S).
- ☐ Visas dabiskās L-aminoskābes ir (R).

Bieži vien ir nepieciešams, lai reaģētu tikai viena no L-lizīna amino grupām. Cu^{2+} sāls, ar pārākumā esošu hidroksīdu ūdens šķīdumā, var selektīvi maskēt reaģētspēju vienai no aminogrupām. Pēc kompleksa veidošanās tikai tā amino grupa, kas neiesaistās kompleksa veidošanā, ir reaģētspējīga.

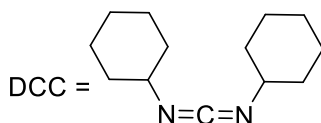
- Izmantojot to, ka L-lizīns darbojas kā bidentāts ligands un ka divi L-lizīni koordinējas ar vienu Cu^{2+} jonu hidroksīda ūdens šķīduma klātbūtnē, **uzzīmējiet** struktūru izveidotajam kompleksam.

Komplekss

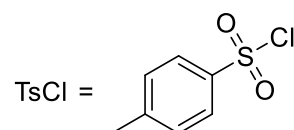
Par laimi zemāk esošajā levobupivakaīna sintēzē, tā pati amino grupa reaģē pat bez Cu^{2+} sāls.



(benziloksikarbonil hlors)ds)



(*N,N'*-dicikloheksilkarbodiimīds)



(*p*-toluolsulfonil hlors)ds)

No šī brīža, variet lietot izmantotos apzīmējumus augstāk dotajā shēmā.

4. **Uzzīmējiet** struktūru savienojumam **A**, norādot stereoķīmiju.

A

5. Pārvērtība no L-lizīna uz **A** ir (**izvēlies** pareizo/-ās atbildi/-es):

- ☐ enantioselektīva reakcija.
☐ enantiospecifiska reakcija.
☐ reģioselektīva reakcija.

6. **Uzzīmējiet** struktūras savienojumiem **B–F**, norādot stereoķīmiju.

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	C $C_{16}H_{21}NO_6$
D	E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$
F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

7. Kāda ir DCC loma pārvērtībā **C** → **D**?

- ☐ Aizsarggrupa amino grupai
- ☐ Aizsarggrupa hidroksi grupai
- ☐ Aktivējošais reaģents amīdsaites veidošanai

8. TsCl sintēzē izmanto, lai padarītu iespējamu:

- ☐ Amino grupas nukleofilu aizvietošanu.
- ☐ Amino grupas elektrofilu aizvietošanu.
- ☐ Hidroksi grupas nukleofilu aizvietošanu.
- ☐ Hidroksi grupas elektrofilu aizvietošanu.

9. **Atzīmējiet** visus iespējamus reaģentus, kurus varētu izmantot kā reaģentu **H**:

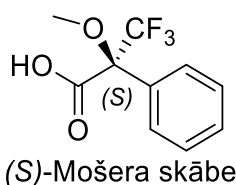
- | | |
|---|---|
| ☐ atšķ. HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ atšķ. KMnO ₄ | ☐ atšķ. NaOH |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. **Uzzīmējiet** levobupivakaīna struktūru, iekļaujot stereoķīmiju.

Levobupivakaīns C₁₈H₂₈N₂O

II.daļa

Levobupivakaīna sintēzē ir nepieciešams enantiotīrs L-lizīns. Populāra metode aminoskābju enantiofīrības noteikšanā ir to pārvēršana par amīdiem, izmantojot Mošera skābi (zemāk norādīts (S) izomērs).



11. **Uzzīmējiet** struktūru amīdam, kurš veidojas, kad α-amino grupu L-lizīnā modificē ar (S)-Mošera skābi. Skaidri norādiet stereoķīmiju katram hirālajam centram.

12. **Cik produktu** veidosies no racēmiska lizīna un (S)-Mošera skābes (uzskatīt, ka tikai α-amino grupa lizīnā ir modificēta)?

- | |
|---|
| ☐ Divi diastereomēri. |
| ☐ Četri diastereomēri. |
| ☐ Divu enantiomēru racēmisks maisījums. |
| ☐ Četri savienojumi: divi enantiomēri un divi diastereomēri. |

13. **Izvēlieties** metodi/-es, kuru/-as var lietot, lai kvantitatīvi noteiktu enantiofīrību lizīnam pēc tā modificēšanas ar (S)-Mošera skābi:

- | |
|--|
| ☐ KMR spektroskopija. |
| ☐ Šķīdumu hromatogrāfija. |
| ☐ Masspektrometrija. |
| ☐ UV-redzamās gaismas spektroskopija. |