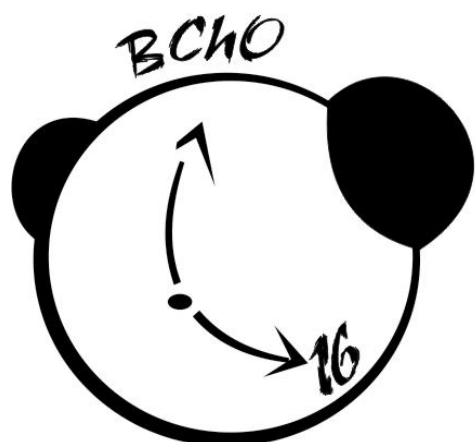


16. Baltijas valstu ķīmijas olimpiāde

2008. gada 18.-20. aprīlis

Viļņa

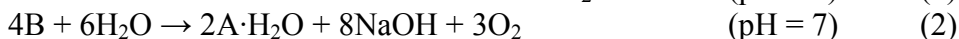


BCHO [16]

Time for Chemistry!

1. Uzdevums. Slepeni savienojumi.

Vielas A ir oksīds un viela D ir sulfāts. Izmantojot sabalansētus reakcijas vienādojumus un pārējos datus identificējiet vielas A-D. Apstipriniet savas atbildes ar aprēķiniem.



Vielas B šķīdums ir koši purpursarkanā krāsā.

Ja 0,10 g vielas C izšķīdina 100 mL destilēta ūdens, šķīduma pH ir 12,2 (Viela B disociē pilnīgi)

1) Identificējiet vielas A – D.

Vustīts ir dzelzs (II) oksīda minerāls. Savienojums nav stehiometrisks, tas ir dzelzs-nabadzīgs, savienojuma formulu pieraksta kā Fe_{1-x}O ($0.04 < x < 0.11$). Lai sabalansēt kopējo lādiņu kas rodas Fe^{2+} trūkuma dēļ, kristāla režģī tiek iekļauti arī Fe^{3+} joni.

2) Cik Fe^{3+} joni ir vajadzīgi lai sabalansēt viena Fe^{2+} jona trūkumu?

3) Uzrakstiet attiecību $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ kā funkciju no x .

Dzelzs atomi vustīta veido virsmas-centrētu kubisku kristāla režģi. Skābekļa atomi ieņem oktahidriskās vietas starp dzelzs atomiem.

4) Aprēķiniet kristālrežģa konstanti un attālumu (Å) starp diviem tuvākiem dzelzs atomiem vustīta struktūrā. ($\text{Fe}_{0.925}\text{O}$, blīvums – 6.02 g/cm^3).

5) Aprēķiniet attālumu (Å) starp diviem tuvākiem skābekļa atomiem vustīta struktūrā.

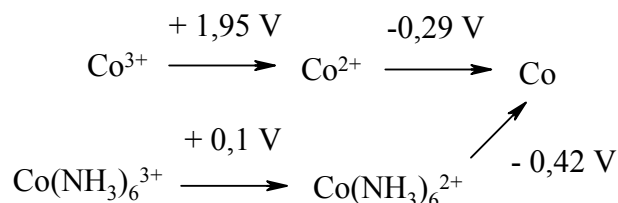
6) Uzrakstiet blīvuma atkarību kā funkciju no x , piem. $\rho(x)$. Režģa parametri nemainās dotā x vērtību intervālā.

2. Uzdevums. Kobalta hameleons.

Viens no daudzveidīgākajiem metāliem ir kobalts. Tā savienojumus gadsimtiem ilgi izmanto stikla krāsošanai un glazūru gatavošanai. Kobalta savienojumi ir atklāti Ēģiptes skulptūrās, Persijas juvelierizstrādājumos, tie atrasti arī Pompejas pilsētas drupās.

Jau vairāk kā 100 gadus ķīmiķus interesē kobalta kompleksie savienojumi, kuros tā oksidēšanās pakāpe galvenokārt ir +3, kamēr parastas struktūras savienojumos +2.

1. Izmantojot doto kobalta Latimēra diagrammu, matemātiski pierādīt, vai ir iespējama kobalta(II) savienojumu disproporcionēšanās skābā vidē? Novērtēt, kādēļ stabilāki ir kompleksie savienojumi ar oksidēšanās pakāpi +3, bet parastie savienojumi ar oksidēšanās pakāpi +2.



19.gs. beigās plaši pētīja kobalta aminokompleksus, piemēram, savienojumus ar vispārīgo formulu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-x}\text{Cl}_x]\text{Cl}_{3-x}$, kur x – mazi naturāli skaitļi.

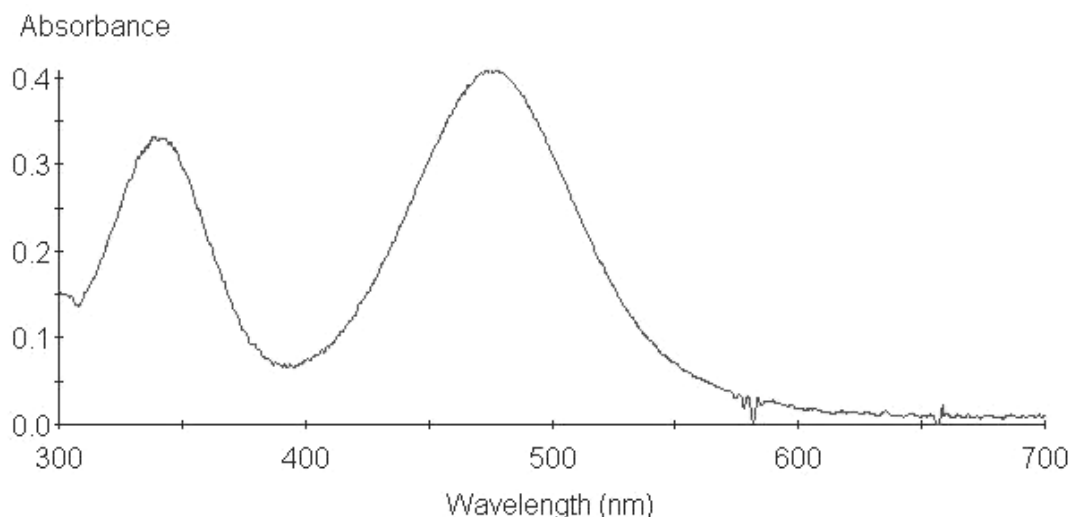
2. Uzrakstīt visus iespējamus šī savienojuma telpiskos izomērus, kuros kobalta koordinācijas skaitlis ir seši un kobalta oksidēšanās pakāpe ir +3.
3. Komplekso savienojumu stabilitātes novērtēšanai var izmantot elektroķīmisko mērījumu rezultātus. Izmantojot iepriekš dotos datus, aprēķināt kobalta(II) un kobalta(III) aminokompleksu stabilitātes konstantes.

Jau 20.gs. sākumā tika pētīti kobalta kompleksie savienojumi ar organiskām molekulām, plaši pazīstams ir kobalta komplekss ar etilēndiamīnu (en).

4. Uzrakstīt savienojuma formulu, uzzīmēt visus šī savienojuma izomērus un paskaidrot, kā atšķirsies katra izomēra fizikālās īpašības. Pie kāda veida ligandiem pieder etilēndiamīns, ar ko tas šai ziņā atšķiras no amonjaka molekulām un hlorīdjoniem?

Kā zināms metālu d orbitāles ligandu laukā tiek sašķeltas vairākos apakšlīmeņos.

5. Attēlot ligandu lauka rezultātā radušās kobalta d orbitāles savienojumā $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Katram enerģijas līmenim pierakstiet tās d orbitāles apzīmējumu, no kura radušās jaunās orbitāles un izskaidrot kādēļ tās ir tieši šīs orbitāles.
6. Aprēķināt enerģijas starpību starp d orbitāļu līmeņiem, balstoties uz attēlā doto savienojuma redzamās gaismas spektru.



3. Uzdevums. Negatīva aktivācijas enerģija.

Apskatīsim sekojošas reakcijas kinētiku $2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \xrightleftharpoons[k']{k} 2\text{NO}_{2(g)}$.

	[NO] (mol/dm ³)	[O ₂] (mol/dm ³)	$r = d[\text{NO}]/dt$, mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹
1	0.010	0.010	$2.5 \cdot 10^{-5}$
2	0.020	0.010	$1.0 \cdot 10^{-4}$
3	0.010	0.020	$5.0 \cdot 10^{-5}$

- a) Izmantojot datus tabulā, nosakiet šīs reakcijas kārtu.
b) Aprēķiniet reakcijas ātruma koeficientu k .

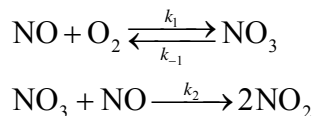
Apgrieztas reakcijas ātruma koeficients (k') pie 327 un 372 °C ir 83.9 un 407 dm³·mol⁻¹·s⁻¹ attiecīgi.

- c) Aprēķiniet apgrieztas reakcijas aktivācijas enerģiju (E'_a).
d) Aprēķiniet reakcijas entalpiju ΔH_r izmantojot datus no tabulas.

	NO	NO ₂
$\Delta H_f / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	90.29	33.10

- e) Shematiski attēlojiet reakcijas enerģijas diagrammu koordinātēs enerģija – reakcijas gaita, atzīmējiet E_a , E'_a , ΔH_r .

Balstoties uz eksperimentāliem datiem tika piedāvāts sekojošs reakcijas mehānisms:



- f) Uzrakstiet kinētisko vienādojumu.
g) Izlemiet vai piedāvāto mehānismu apstiprina kinētiskie un termodinamiskie dati..

4. Uzdevums. Pagājušā gadsimta elegantie savienojumi.

Šīs problēmas mērķa savienojums **G** ir policiklisks aromātisks ogleņūdeņradis. Pirmo reizi tas tika uzsynetizēts 1964. gadā profesora Eriha Klara laboratorijā Glazgovas universitātē. 20. Gadsimta vidū šī tipa savienojumi galvenokārt asociējās ar aromātiskuma teorētiskajām problēmām. Mūsdienās ar strauju nanotehnoloģiju attīstīšanās, šīs vielas tiek pielietotas kā jauni materiāli šķidru kristālu un sintētisku “metālu” izveidošanā.

Balstoties uz sintētisko shēmu, uzzīmējiet struktūras vielām **A-G**. Īpašu uzmanību pievērsiet piezīmēm:

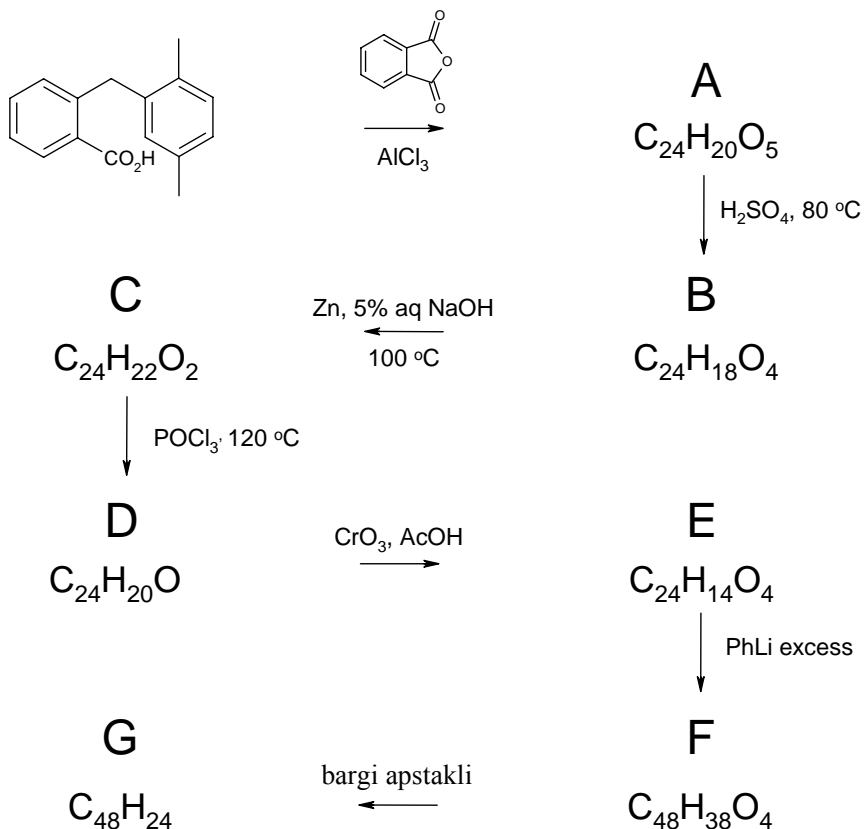
Dikarbonskābe **A** ir pamatizomērs šajā acilēšanas reakcijā.

Vielas **B** struktūrā izveidojās tikai viens jauns cikls.

Vielas **D** ir pentacikls.

Vielas **E** ^1H KMR spektrā ir trīs signāli ar integrāļu relatīvu attiecību 1:1:3

Pēdējā transformācija nav triviāla un arī ļoti neefektīva ķīmiska iznākuma ziņā, bet reakcijas rezultātā rodas produkts ar elegantu struktūru **G**.



5. Uzdevums. Litija Baterijas.

Baterijas kā strāvas avoti tiek izmantoti vairākās elektroniskajās ierīcēs (piem. video un foto kamerās, pulksteņos u. c.). Ideālai batarejai ir jābūt drošai, vieglai, stabilai un nekaitīgai apkārtējai videi. Tipiska batareja sastāv no anoda, katoda un elektrolīta.

Metālus izmanto kā anodus. Tabulā ir uzskaitīti daži no visplašāk izmantotiem metāliem.

Metāls	ρ (g/cm ³)	E^0 (V)
Li	0,53	-3,04
Ca	1,54	-2,87
Al	2,70	-1,66
Cd	8,64	-0,40

1. Uzrakstiet pusreakcijas šiem metāliem.
2. Aprēķiniet šo metālu elktroķīmisko kapacitāti (A/g). Elektroķīmisko kapacitāti definē kā maksimālu elektriskā lādiņa daudzumu ko spēj dot 1g metāla.
3. Kurš no metāliem ir vispiemērotāks batarejas anoda izgatavošanai? Piedāvājiet divus iemeslus.

Ūdens reducēšanas standarta potenciāls ir -0,83 V.

4. Uzrakstiet ūdens reducēšanas reakcijas vienādojumu.
5. Kurš no minētajiem metāliem nereaģē ar ūdeni istabas temperatūrā? Uzrakstiet reakcijas vienādojumus un paskaidrojiet savu atbildi.
6. Aprēķiniet līdzsvara konstanti reakcijai starp litiju un ūdeni. Vai process ir spontāns? Paskaidrojiet.

Metāla oksidēšanas gaitā joni ir solvatēti ar elektrolītu. Litija heksaflorofosfāts (V) tiek pievienots šķīdumam lai paaugstinātu tā elektrovadītspēju.

7. Kurš no šķīdinātājiem: (a) ūdens, (b) etanols, (c) dimetilsulfoksīds, (d) heksāns ir vispiemērotāks litija batarejas izveidei? Paskaidrojiet.

8. Uzzīmējiet telpiskās struktūras dimetilsulfoksīdam un heksaflorofosfātam (V) ņēmot vērā VSERP (valences čaulas elektronu orbitāļu atgrūšanās) modeli. Nosakiet sēra un fosfora atomu hibridizācijas pakāpi un daļēju lādiņu.

Sulfīdi, oksīdi un halogēnīdi tiek izmantoti kā katodu materiāli.

9. Uzrakstiet vienādojumu pilnai reakcijai kas norit litija batarejā ja katods ir a) Bi₂O₃, (b) FeS₂, (c) CuCl₂ un metāls iesaistās reakcijā elementa stāvoklī. Kurai no šīm batarejām (a-c) ir visslielākais darbs ko veic reakcija. Standarta rašanās Gibbsa enerģijas ir dotas tabulā.

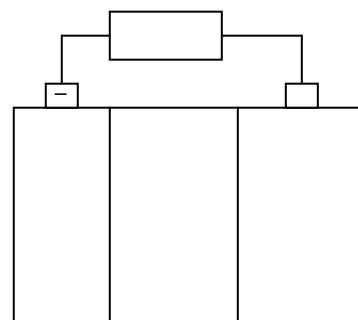
Viela	$\Delta_f G^0$ (kJ/mol)
Bi ₂ O ₃	-493,47
FeS ₂	-160,07
LiCl	-384,02
Li ₂ O	-562,11
Li ₂ S	-439,08
CuCl ₂	-384,02

Litija batarejā FeS₂ ir izmantots kā katods un litija heksaflorofosfāts (V) solvatēts dimetilsulfoksīdā kalpo kā elektrolīts.

10. Uzrakstiet litija batarejas shēmu. Uzrakstiet katoda pusreakciju un aprēķiniet tās standarta potenciālu.

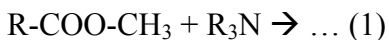
11. Uzrakstiet uz litija batarejas diagrammas: Li, FeS₂, litija heksaflorofosfāts (V), „+“, dimetilsulfoksīds, anods (A), katods (K), elektrolīts un dzinējs. Atzīmējiet elektronu plūsmas virzienu ārējā ķēdē.

12. Kuram no litija batarejas materiāliem ir jābūt pārākumā? Kāpēc?



6. Uzdevums. Supramolekulārais grozs.

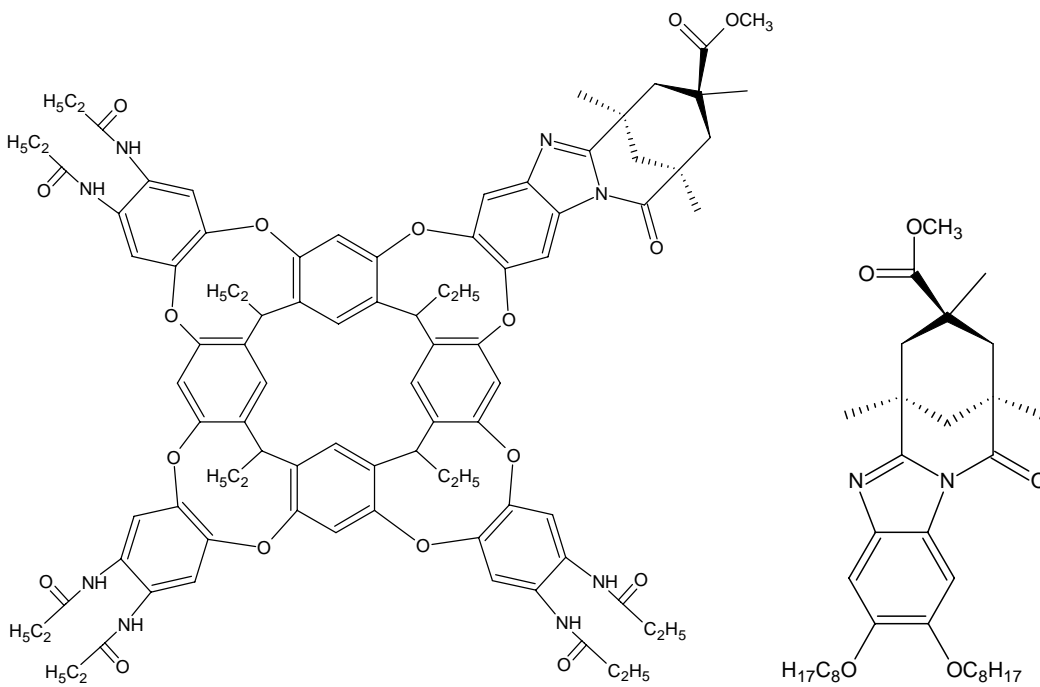
Tas ir labi pazīstams fakts ka trešējie amīni reaģē karbonskābju metil esteriem:



1. Piedāvāriet šīs reakcijas mehānismu un produktus.

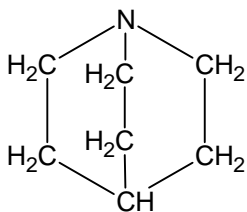
2. Reakcija parasti ir lēna un ilgst no vairākām stundām līdz dienām. Paskaidrojiet kāpēc reakcija (1) noris daudz ātrāk polārajos šķīdinātājos (piem. dimetilformamīds) nekā nepolārajos šķīdinātājos (piem. heptāns).

Vielas A un B ir esteri, kas reaģē ar hinuklidīnu C pēc identiska mehānisma ka (1). Neskatoties uz faktu ka estera grupai apkārt it tie paši atomi gan vielā A un gan vielā B, šo savienojumu reakcijas ātrumi krasi atšķiras. Viela A izreaģē ar hinuklidīnu C 3 min laikā mezitilēna (1,3,5-trimetilbenzols) šķīdumā. Līdzīgos apstākļos reakcija starp vielu B un hinuklidīnu ir tik lēna ka tik pat ka nav novērojama.



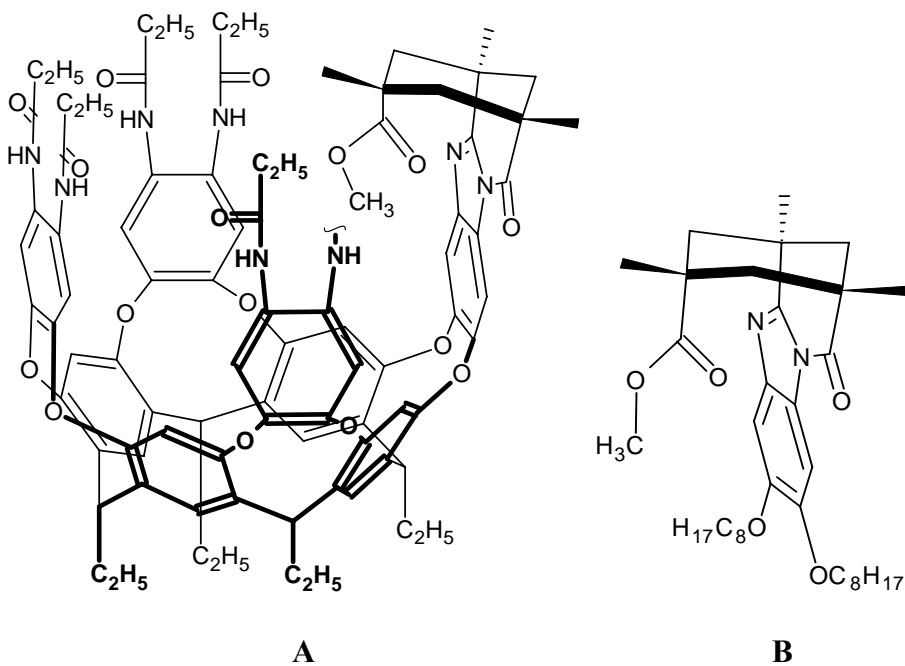
A

B



C

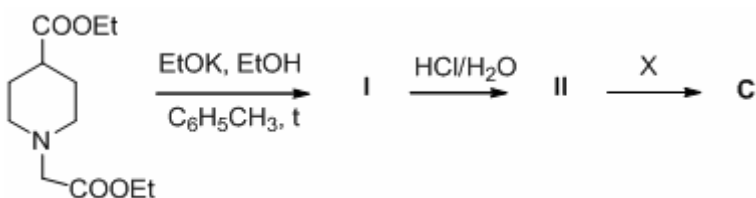
Vielu A un B telpiskas struktūras izskatās sekojoši:



(Attēla vienkāršošanai viens no skabes atlikumiem nav attēlots)

3. Paskaidrojiet kāpēc esteris A mezitilēna šķīdumā nav planārs, bet ir pussfēras formā.

4. Identificējiet starpproduktus I un II hinuklidīna sintēzes shēmā. Uzrakstiet mehānismu vielas I sintēzei un piedāvājiēt reagentu X pēdēja posma veikšanai.



Uzzīmējiet hinuklidīna C telpisko struktūru un piedāvājiēt vielas nosaukumu pēc IUPAC nomenklatūras. Atzīmējiet hirālus atomus struktūrās II un C.

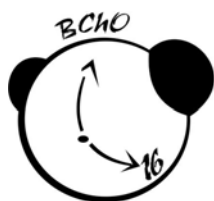
5. Draw three-dimensional structure of the transition complex of the reaction between ester **A** and quinuclidine and write a reaction product.. (Draw schematically, don't waste your time keeping exact proportions and drawing every bond and atom. Show only the general shape of molecules, their location and the position of ester methyl and carboxyl atoms in respect to quinuclidine nitrogen atom).

6. Ir aprēķināts ka estera A iedobuma tilpums ir 160 \AA^3 . Pieņemiet ka iedobuma forma ir sfēra (sfēras tilpums ir $\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$), hinuklidīna visu saišu garumi ir $1,2 \text{ \AA}$ un ūdeņraža atoma

rādiuss ir 1,2 Å. Aptuveni novērtējiet hinuklidīna molekulas izmēru un aprēķiniet cik hinuklidīna molekulas ieiet vienā vielas A iedobumā.

7. Aprēķiniet hinuklidīna koncentrāciju iedobumā (mol/L).

8. Ja reakciju starp hinuklidīnu un esteru A veic hloroformā (trihlormetānā) tad reakcijas ātrums samazinās līdz līmenim kas līdzīgs hinuklidīna reakcijai ar esteru B. Izskaidrojiet šo faktu.



BCHO [16]

Time for Chemistry!

16th Baltic States Chemistry Olympiad

Theoretical Examination
Solutions

English version

Secret compound

1. i) **A** is most probably some metal oxide, because it's insoluble in water (equation 4). Now let's say that **A** contains **x** oxygen atoms and **B** – **y**. If we count oxygen atoms in either equations 1 or 2, we would get the relationship

$$2y = x + 5.$$

It is clear from equations 1 and 4 that compound **C** does not contain sulphur. By counting oxygen atoms in equation 3, it is possible to deduce that **C** contains 4 oxygen atoms. Therefore using equation 4 we get another relationship

$$x + y = 7$$

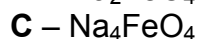
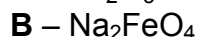
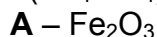
that is **x** = 3 and **y** = 4.

Now we know that **A** is of form **M**₂O₃, **B** is Na₂**MO**₄, **C** is Na₄**MO**₄ and **D** is **MSO**₄.

Using given data it is possible to count moles of NaOH present in the solution:

$$n(\text{NaOH}) = c \cdot V = 10^{(\text{pH}-14)} \cdot 0,1 = 0,00157 \text{ mol. Then}$$

$$n(\text{Na}_4\text{MO}_4) = 0,000472 \text{ mol and } M(\text{Na}_4\text{MO}_4) = 211.85 \text{ g/mol. } \mathbf{M} \text{ is Fe.}$$



- ii) Two Fe³⁺ ions are needed.

iii) $n(\text{Fe}^{3+}) = \mathbf{a}$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = \mathbf{b}$$

$$\text{Then } 1 - \mathbf{x} = \mathbf{a} + \mathbf{b} \text{ and } 3\mathbf{a} + 2\mathbf{b} = 2.$$

Multiply first equation by -2 and sum with the second equation to obtain

$$\mathbf{a} = 2\mathbf{x}. \quad \text{Put this into first equation to obtain}$$

$$\mathbf{b} = 1 - 3\mathbf{x}. \quad \text{Then}$$

$$\mathbf{a/b} = 2\mathbf{x}/(1-3\mathbf{x}).$$

- iv) One elementary cube holds 4 Fe and 4 O atoms in perfect FeO. In Fe_{0.925}O however there are on average 3.7 Fe and 4 O atoms. Their weight is

$$(3.7 \cdot 55.85 + 4 \cdot 16)/6.02 \cdot 10^{23} = 4.49 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

Dividing this by density gives volume:

$$4.49 \cdot 10^{-22} \text{ g} / 6.02 \text{ g cm}^{-3} = 7.468 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

The lattice constant is

$$(7.468 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3)^{1/3} = 4.21 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 4.21 \text{ \AA}$$

The distance between two closest Fe atoms is

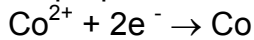
$$2^{1/2} \cdot 4.21 \text{ \AA} / 2 = \mathbf{2.98 \text{ \AA}}$$

- v) The distance between two oxygen atoms is the same **2.98 \AA**.

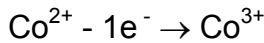
vi)
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4(1-x) \cdot 55.85 + 4 \cdot 16}{6.02 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{1}{7.468 \cdot 10^{-23}} = \frac{287.4 - 223.4x}{44.96} = \mathbf{6.40 - 4.97x}$$

Chameleonic cobalt

2. i) Disproportionation reactions of cobalt (II) compounds:



$$\varepsilon_{\text{red}} = -0.29 \text{ V}$$



$$\varepsilon_{\text{ox}} = -\varepsilon_{\text{red}} = -(+1.95) = -1.95 \text{ V}$$

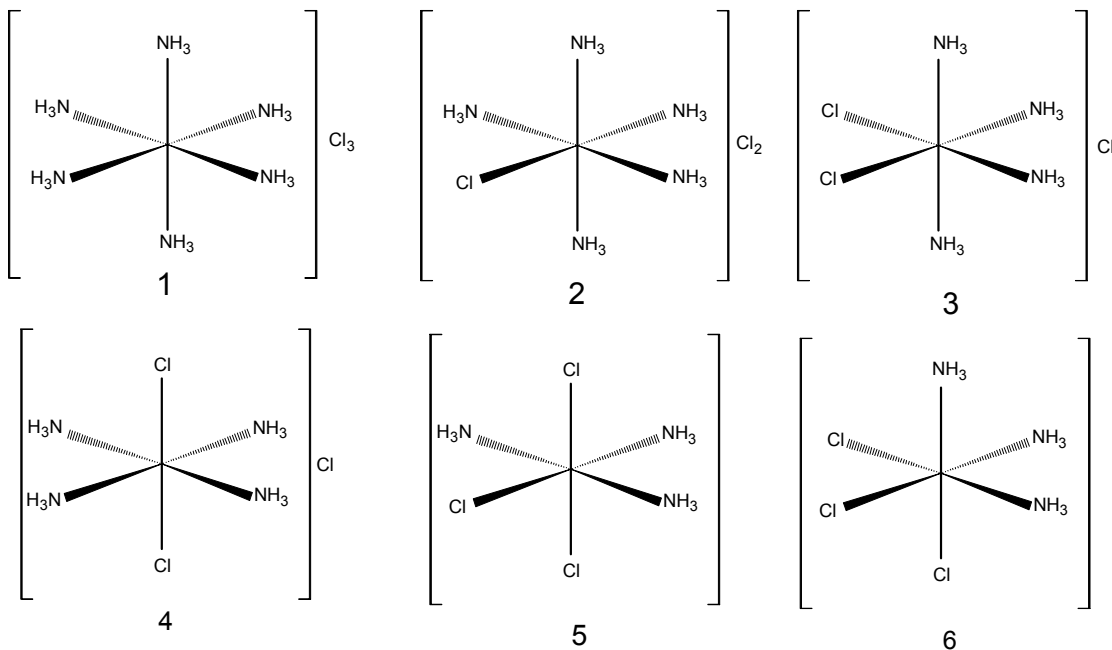
$$E_{\text{tot}} = \varepsilon_{\text{red}} + \varepsilon_{\text{ox}} = -0.29 - 1.95 < 0 \text{ V}$$

$\Rightarrow \Delta G = -z \cdot E \cdot F > 0 \dots$ **disproportionation is impossible**

Cobalt (II) classical compounds are more stable, than cobalt (III) compounds because it is hard to oxidize Co(II) to Co(III) (highly negative oxidation potential), but cobalt (III) compounds can easily be converted to Co(II) (highly positive potential, and reactions are fast, because 1 electron transition). Cobalt (III) compounds are very strong oxidants and they oxidize even water.

Cobalt (II) complexes get more easily oxidized (milder oxidants, including oxygen or air, are good enough), oxidation potential is not so negative (only -0.1 V) as it is for classical compounds. Reduction potential for Co (III) complexes is small.

ii)



1 – hexaamminecobalt(III) chloride

2 – pentaamminechlorocobalt(III) chloride

3 – *cis*-tetraaminedichlorocobalt (III) chloride

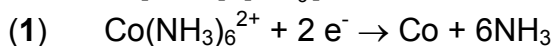
4 – *trans*-tetraaminedichlorocobalt (III) chloride

5 – *mer*-triaminetrichlorocobalt(III)

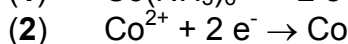
6 – *fac*- triaminetrichlorocobalt (III)

iii) $\text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

$$K_{\text{stab. (II)}} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^6}$$



$$\varepsilon_{\text{red.1}} = -0.42 \text{ V}$$



$$\varepsilon_{\text{red.2}} = -0.29 \text{ V}$$

Formation of complex ion can combine following: reaction (2) minus reaction (1).
 Doing same with potentials we obtain:

$$E_{\text{tot}}^0 = \varepsilon_{\text{red},2} + \varepsilon_{\text{ox},1} = \varepsilon_{\text{red},2} - \varepsilon_{\text{red},1} = -0.29 - (-0.42) = 0.13 \text{ V}$$

$$E_{\text{tot}} = 0 = E_{\text{tot}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln K$$

$$E_{\text{tot}}^0 = \frac{RT}{zF} \ln K$$

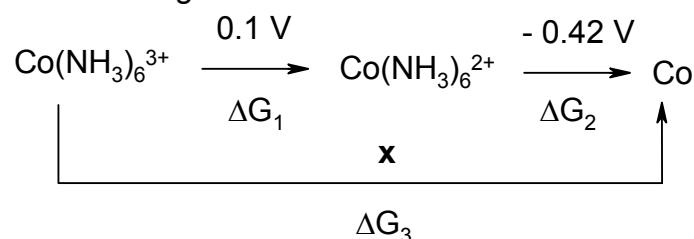
$$0.13 = \frac{8.314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln K$$

$$\ln K = 10.13$$

$$K_{\text{stab. (II)}} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-6}$$

$$\lg K_{\text{stab. (II)}} = 4,39$$

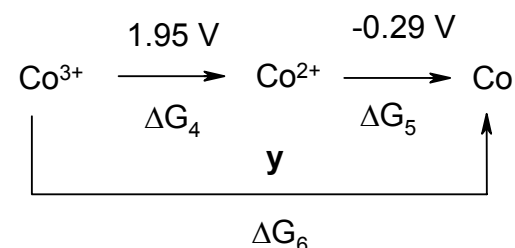
For cobalt (III) complexes we have to calculate corresponding potentials from Lattimer diagrams:



$$\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2$$

$$-3F \cdot x = -F \cdot 0.1 + (-(-0.42) \cdot 2F) = -0.1 F + 0.84 F = 0.74 F$$

$$x = \frac{0.74}{-3} = -0.277 \text{ V}$$

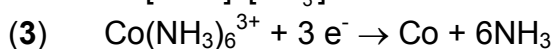


$$\Delta G_6 = \Delta G_4 + \Delta G_5$$

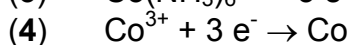
$$-3F \cdot y = -F \cdot 1.95 + (-(-0.29) \cdot 2F) = -1.95 F + 0.58 F = -1.37 F$$

$$y = \frac{-1.37}{-3} = 0.457 \text{ V}$$

$$K_{\text{stab. (III)}} = \frac{[\text{Co(NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{NH}_3]^6}$$



$$\varepsilon_{\text{red},1} = -0.277 \text{ V}$$



$$\varepsilon_{\text{red},2} = 0.457 \text{ V}$$

Formation of complex ion can combine following: reaction (4) minus reaction (3).
 Doing same with potentials we obtain:

$$E_{\text{tot}}^0 = \varepsilon_{\text{red.4}} + \varepsilon_{\text{ox.3}} = \varepsilon_{\text{red.4}} - \varepsilon_{\text{red.3}} = 0.457 - (-0.277) = 0.734 \text{ V}$$

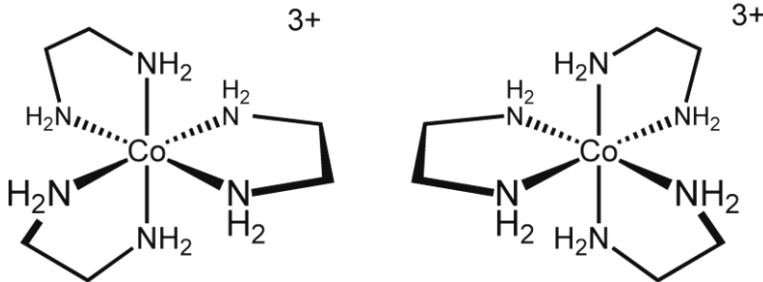
$$0.734 = \frac{8.314 \cdot 298}{3 \cdot 96500} \ln K$$

$$\ln K = 85.76$$

$$K_{\text{stab.(III)}} = 1.77 \cdot 10^{37} \text{ M}^{-6}$$

$$\lg K_{\text{stab.(III)}} = 37.2$$

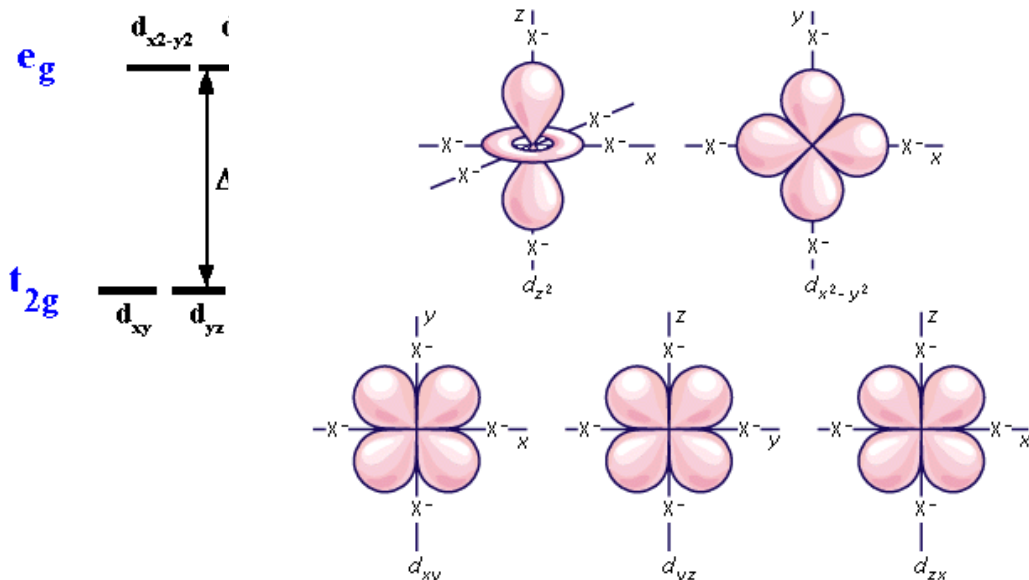
iv) Formula: $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{3+}$



Both isomers have the same physical properties excluding rotation of linearly polarized light. This parameter has the same magnitude, but is of different sign for different isomers.

Ethylenediamine is a **bydentate ligand**. It differs from ammonia and chloride ions by its ability to bind to central metal ion with its two nitrogen atoms forming a cyclic system.

v) In ligand field, orbitals split in two energy levels as it is shown in the picture below. Also it is shown from which starting orbitals each orbital is derived. In octaedral field the best describing is to bring nearer ligand by axis so with greater energy will be orbitals which are positioned on axes but with lower energy those who are in-between axes.



vi) Transition between t_{2g} and e_g orbitals is in visible region of spectrum, so it has a maximum at approximately 475 nm.

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3.00 \cdot 10^8}{475 \cdot 10^{-9}} = 4.18 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_{\text{mol}} = E \cdot N_A = 4.18 \cdot 10^{-19} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 252 \text{ kJ/mol}$$

Negative activation energy!?

3. i) $v = k \cdot [\text{NO}]^x \cdot [\text{O}_2]^y$

Compare table rows 1 and 2:

When $[\text{NO}]$ increases 2 times, the reaction rate increases 4 times, $x = 2$

Compare table rows 1 and 3:

When $[\text{O}_2]$ increases 2 times, the reaction rate increases 2 times, $y = 1$

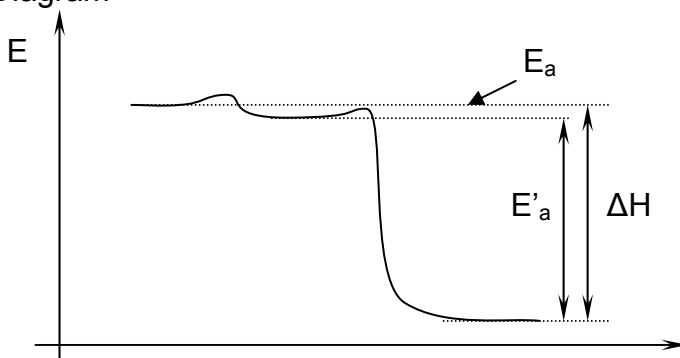
ii) $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} = 2k \cdot (0,010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2 \cdot (0,010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$

$k = 12,5 \text{ (dm}^3)^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

iii) $E'_a = 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \frac{645 \text{ K} \cdot 600 \text{ K}}{645 \text{ K} - 600 \text{ K}} \ln \frac{407}{83,9} \cdot 1 \text{ mol} = 113 \text{ kJ}$

iv) $\Delta H_r = (2 \cdot 33,10 - 2 \cdot 90,29) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -114,38 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

v) Diagram



vi) $\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_1[\text{NO}][\text{O}_2] - k_{-1}[\text{NO}_3] - k_2[\text{NO}_3][\text{NO}] \Rightarrow [\text{NO}_3] = \frac{k_1[\text{NO}][\text{O}_2]}{k_{-1} + k_2[\text{NO}]}$

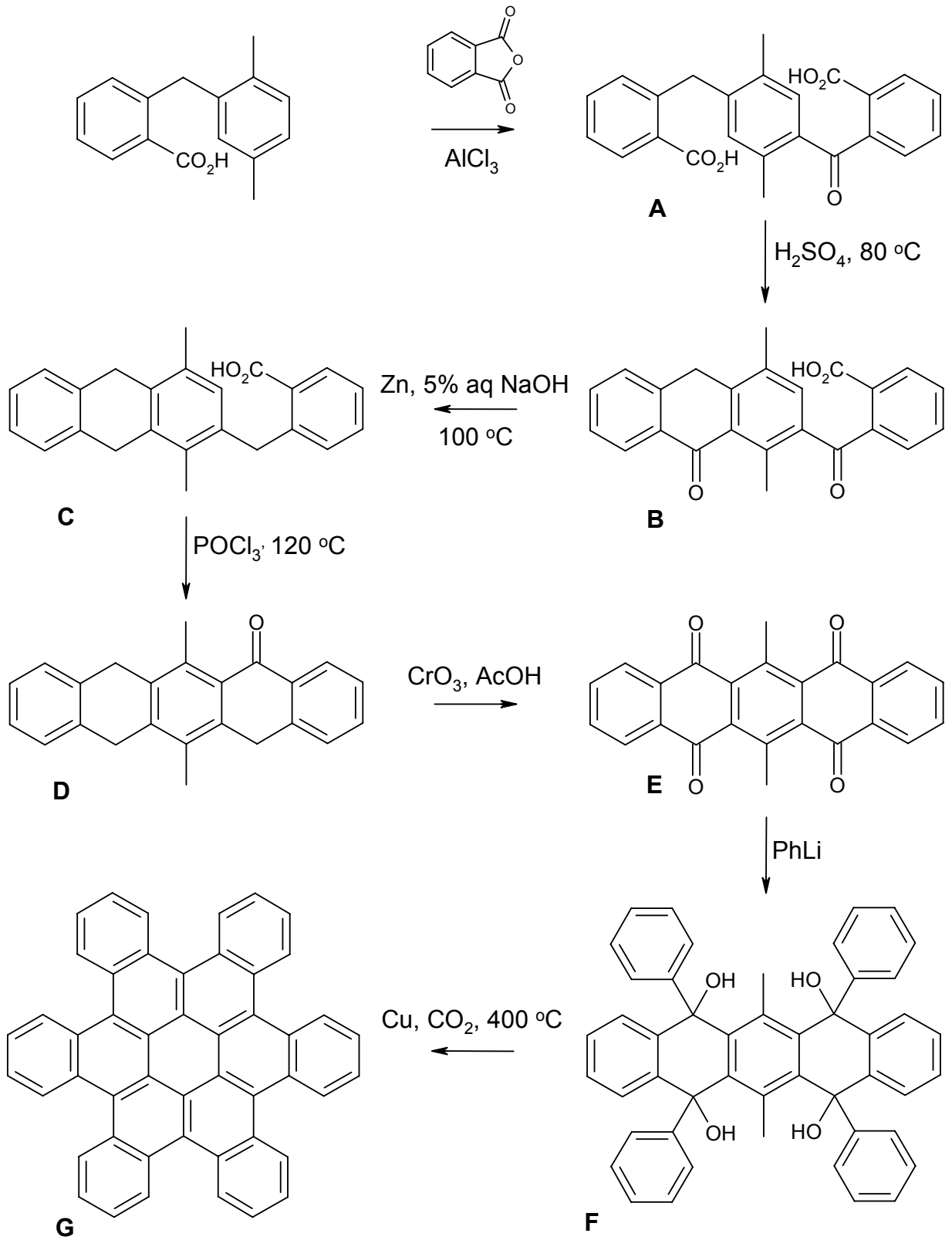
$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{1}{2}k_2[\text{NO}_3][\text{NO}] = \frac{0,5k_1[\text{NO}][\text{O}_2]}{k_{-1} + k_2[\text{NO}]} \cdot k_2[\text{NO}] = \frac{0,5k_1k_2}{k_{-1} + k_2[\text{NO}]}[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$

vii) The reaction mechanism supports the kinetic and thermodynamic experimental data.

From the derived equation, we may guess, that $k_{-1} > k_2[\text{NO}]$. The relationship means, that the equilibrium is fast and the concentration of intermediate NO_3 is noticeable. Also it means, that the experimental (seeming) activation energy equals entropy of the reaction $\text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3$ as the true activation energies are too small (≈ 0). Seeming activation energy equals -1.4 kJ ($113 - 114.4$). According to the Arrhenius equation, k should decrease, as temperature increases, when activation energy is negative.

Elegant structure

4.



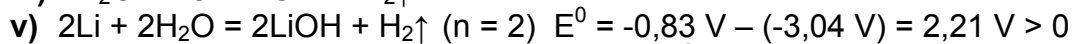
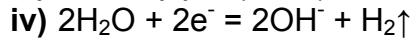
Lithium Batteries


ii) $Q(\text{Li}/\text{Li}^+) = \frac{1}{1} \cdot 6,94 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{6,94 \text{ g}} \cdot \frac{96490 \text{ C}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \cdot \frac{1}{6,94 \text{ g}} = \frac{26,8 \text{ Ah}}{6,94 \text{ g}} = \mathbf{3,86 \frac{\text{Ah}}{\text{g}}}$

$Q(\text{Ca}/\text{Ca}^{2+}) = \frac{2}{1} \cdot \frac{26,8 \text{ Ah}}{40,08 \text{ g}} = \mathbf{1,34 \frac{\text{Ah}}{\text{g}}}$

$Q(\text{Al}/\text{Al}^{3+}) = \frac{3}{1} \cdot \frac{26,8 \text{ Ah}}{27,0 \text{ g}} = \mathbf{2,98 \frac{\text{Ah}}{\text{g}}}$

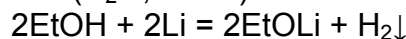
$Q(\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}) = \frac{2}{1} \cdot \frac{26,8 \text{ Ah}}{112,4 \text{ g}} = \mathbf{0,48 \frac{\text{Ah}}{\text{g}}}$

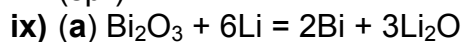
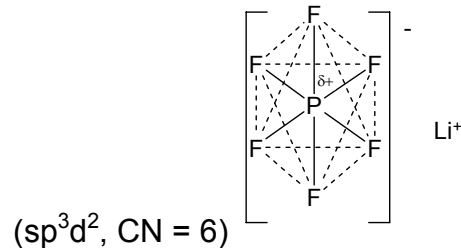
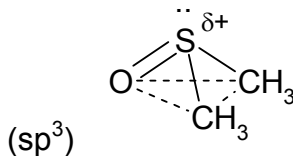
 iii) Li (a) $E^0(\text{Li}^+/\text{Li})$ is most negative (b) $Q(\text{Li}^+/\text{Li})$ is the largest

 At $T=25^\circ\text{C}$ Al does not react with water, because it is covered with Al_2O_3 , although $E^0 > 0$.

vi) $\Delta G^0 = -2 \cdot \frac{96490 \text{ C}}{1 \text{ mol}} \cdot 2,21 \text{ V} = -426\,500 \text{ J/mol} < 0$ spontaneous process

$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{-426\,500 \text{ J}}{8,314 \text{ J} \cdot 298 \text{ K}} = 172$ $K = e^{172} = \mathbf{5,74 \cdot 10^{74}}$

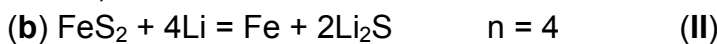
vii)(c) dimetüülsulfoksiid solvates ions, the electrical conductivity is good

 Protionic solvents (H_2O , EtOH) do not fit because they react with metal

 Hexane (C_6H_{14}) do not fit because it is nonpolar and does not solvate ions.

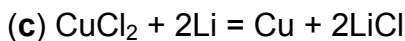
 viii) dimethyl sulfoxide $\text{SO}(\text{CH}_3)_2$ lithium hexafluorophosphate(V) LiPF_6


$\Delta G^0 = [3 \cdot (-562,11) - (-493,47)] \text{ kJ/mol} = -1192,9 \text{ kJ/mol}$

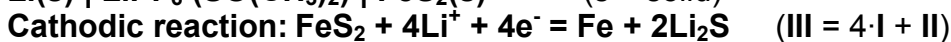
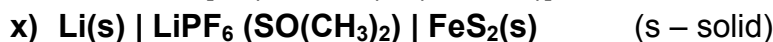
$w_{e, \text{max}} = \Delta G^0 = \mathbf{-1192,9 \text{ kJ/mol}}$



$\Delta G^0 = [2 \cdot (-439,08) - (-160,07)] \text{ kJ/mol} = -718,09 \text{ kJ/mol}$



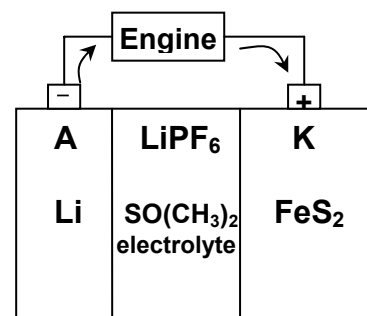
$\Delta G^0 = [2 \cdot (-384,02) - (-173,81)] \text{ kJ/mol} = -594,23 \text{ kJ/mol}$



$E^0(\text{II}) = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{-718090 \text{ J}}{4 \cdot 96490 \text{ C}} = 1,86 \text{ V}$

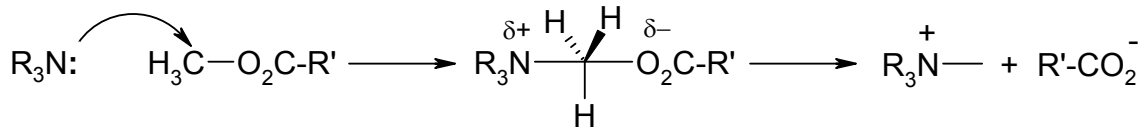
$E^0(\text{III}) = -3,04 \text{ V} + 1,86 \text{ V} = \mathbf{-1,18 \text{ V}}$

xi)

 xii) FeS_2 . Otherwise the residual lithium might react very energetically with water and cause explosion.


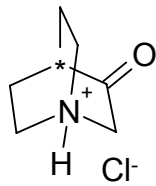
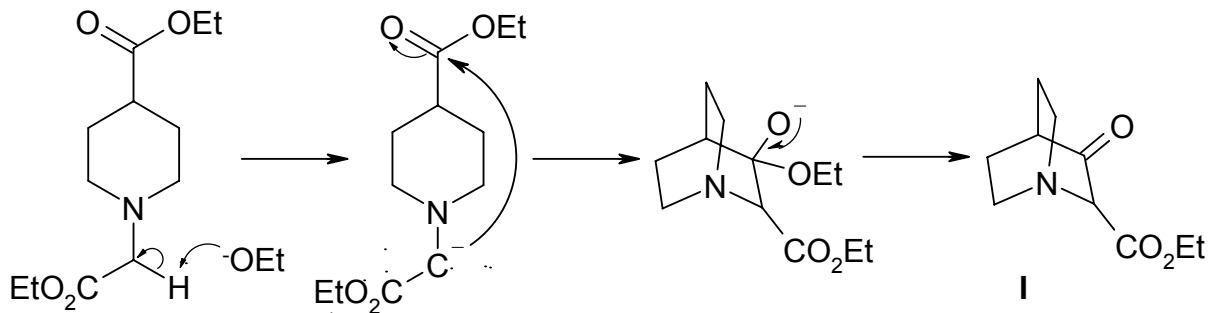
Supramolecular basket

6. i) S_N2 mechanism



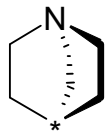
ii) Polar solvents solvate charged particles. The intermediate complex is partially charged on N and C atoms, so it is stabilized by the polar solvent and the activation energy is decreased. Similarly stabilized are charged products.

iii)



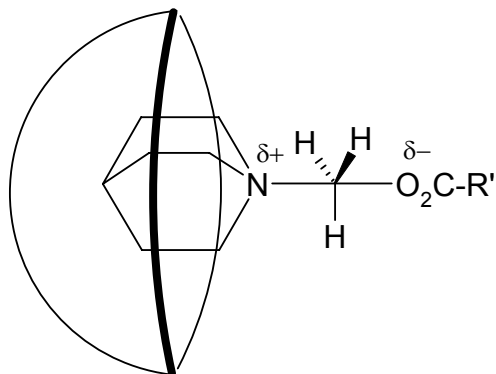
II

X – H₂N-NH₂ etc



1-azabicyclo[2.2.2]octane

iv)



v) is missing

vi) is missing

$$\text{vii) c} = \frac{N}{N_A} \cdot \frac{1}{V} = \frac{1 \text{ mol}}{6.022 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{1}{160 \text{ \AA}^3} \cdot \frac{10^{27} \text{ \AA}^3}{1 \text{ dm}^3} = 10.4 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} = \mathbf{10.4 \text{ M}}$$

viii) Mesitylene molecule is larger than quinuclidine, therefore it can not fit into the ester bucket which is left empty for quinuclidine molecules only. Chloroform molecules are small enough and they compete with quinuclidine molecules for space in the bucket. Since chloroform concentration is considerably larger than quinuclidine, chloroform molecules fill all the buckets, blocking the formation of reactive supramolecular complex

according to JACS, **125** (2003), 14682

16th Baltic Chemistry Olympiad results

	Surname	Name	Code	1	2	3	4	5	6	Theory	EXP	Total	
				9	10	9	10	10	12	60	40	100	
1	Laan	Andres	EE1	7,2	5,7	8,5	8,5	6,71	5,43	42,04	30,33	72,4	I
2	Jakutis	Mindaugas	LT3	4,95	7,5	4,5	6,5	9,08	6,17	38,7	30,61	69,3	II
3	Jermaks	Jānis	LV2	1,35	6	6,5	8,5	5	3,14	30,49	34,75	65,2	III
4	Sorokins	Aleksandrs	LV6	3,6	8,5	7,5	0	7,3	6,29	33,19	27,5	60,7	
5	Tšupova	Svetlana	EE6	1,35	3,2	5,5	5,5	4,54	7,14	27,23	32,61	59,8	
6	Pungas	Taavi	EE3	4,05	5,2	7,5	0,5	7,3	2,86	27,41	31,04	58,4	
7	Čaplinskis	Romāns	LV1	5,4	5,5	7,5	0	7,5	7,14	33,04	24,58	57,6	
8	Metsik	Jörgen	EE2	1,35	6	6,75	0	7,5	3,14	24,74	32,02	56,8	
9	Pocevičiūtė	Robertta	LT6	4,5	9	6	0	6,58	5,3	31,38	23,06	54,4	
10	Stanionytė	Sandra	LT7	4,5	3,7	4,75	0	7,11	0,69	20,75	29,38	50,1	
11	Anikevičius	Ignas	LT1	0	4,4	6,5	0,5	8,09	0	19,49	27	46,5	
12	Široki	Gleb	EE5	4,5	3	5	0	7,57	2,57	22,64	22,94	45,6	
13	Beinortas	Tumas	LT2	3,15	5	6	0,5	5	1,43	21,08	22,21	43,3	
14	Šidlauskas	Kastytis	LT8	0	5	2,5	0	6,78	1,43	15,71	23,65	39,4	
15	Joniškis	Povilas	LT4	1,8	5,3	4	0	6,38	0	17,48	20,83	38,3	
16	Matulevičiūtė	Indrė	LT5	1,35	3	4,5	0	2,5	0,57	11,92	25,69	37,6	
17	Rēķis	Toms	LV5	0	1,9	5	0	3,95	0	10,85	26	36,9	
18	Petrovs	Rūdolfis	LV4	3,15	5,5	5	1	6,32	1,43	22,4	12,25	34,7	
19	Saar	Kadi Liis	EE4	4,05	1,1	1,5	0	5,79	0	12,44	11,92	24,4	
20	Mihailovs	Igors	LV3	1,35	3,2	3	0	5,2	0	12,75	8	20,8	

Mentors:

Uno Mäorg

Ināra Akmene

Rimantas Raudonis

Jaak Nerut

Juris Fotins

Raimondas Galvelis