

1.uzdevums. Polārā ziema Antarktīdā

Slāpekļskābes hidrātiem tiek pievērsta liela uzmanība kā iespējamām heterogēno reakciju katalizatoriem, kas veicina Antarktīdas ozona caurumu rašanos. Varsnops u.c. noteica slāpekļskābes mo-, di- un trihidrātu sublimācijas termodinamiskos parametrus 220 K:

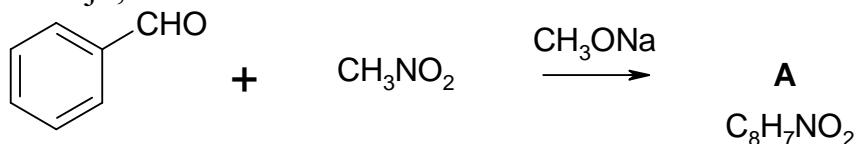
	$\Delta_r G^\circ$, kJ·mol ⁻¹	$\Delta_r H^\circ$, kJ·mol ⁻¹
$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{HNO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	46.2	127
$\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{HNO}_3(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	69.4	188
$\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{HNO}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	93.2	237

- Aprēķiniet $\Delta_r G^\circ$ 190 K (polārās ziemas apstākļi stratosfērā). Pieņemiet, ka $\Delta_r H^\circ$ un $\Delta_r S^\circ$ nav atkarīgi no temperatūras
- Kurš hidrāts ir termodinamiski visstabilākais 190 K ja $p(\text{H}_2\text{O}) = 1.3 \cdot 10^{-7}$ bar un $p(\text{HNO}_3) = 4.1 \cdot 10^{-10}$ bari? Standartspiediens ir 1 bar.

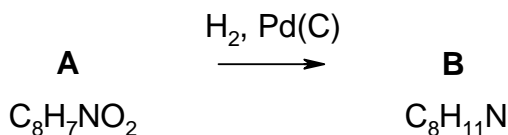
2. uzdevums. Biciklisko savienojumu sintēze

Bicikliska savienojuma **X** oglekļa atomu skelets ir sastopams daudzos dabiskos alkaloīdos. Šajā uzdevumā ir parādīts vielas **X** vienkāršots sintēzes ceļš. Sintēze pamatojas uz nitro-aldolo reakciju starp benzaldehīdu un nitrometānu.

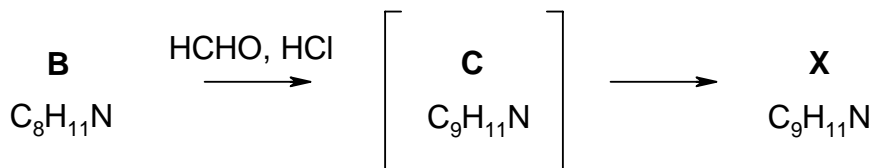
- Paskaidrojiet, kāpēc nitrometāns ir pietiekami skābs, lai stātos aldola reakcijā?
- Bāziskā vidē benzaldehīds un nitrometāns nitro-aldolā reakcijā veido savienojumu **A** (molekulārā formula $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$). Pamatojoties uz zināšanām par klasisko aldola reakciju, nosakiet **A** struktūru.



- A** pilnībā reducēja ar ūdeņradi, izmantojot pallādija/ogles katalizatoru, un ieguva **B** (molekulārā formula $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$). **B** ir pietiekami bāzisks, lai viegli veidotu sāļus ar skābēm. Uzrakstiet **B** struktūru.

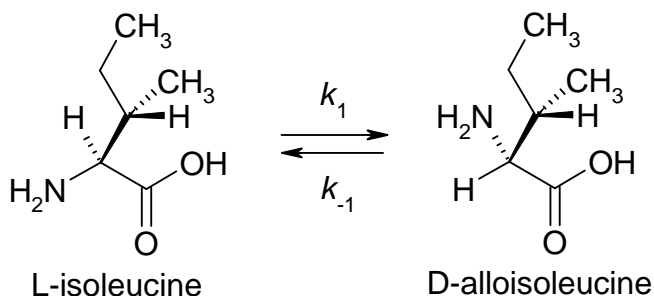


4. **B** skābos reakcijas apstākļos reaģē ar formaldehīdu, veidojot sintēzes gala produktu **X**. Kā starpsavienojums veidojas **C** (molekulārā formula $C_9H_{11}N$), kas reakcijas apstākļos ciklizējas, veidojot biciklisku savienojumu **X** (molekulārā formula $C_9H_{11}N$). **X** ir diezgan bāzisks, to parasti izdala sāls veidā. Izmantojot zināšanas par karbonilsavienojumu reaģētspēju, nosakiet **C** un **X** struktūras.



3.uzdevums. Izoleicīna datēšanas metode

Izoleicīna izomerizāciju pārkmeņojumos var izmantot, lai noteiktu parauga glabāšanas vidējo temperatūru.



20°C šīs reakcijas puslaiks ir 125000 gadi un tās aktivācijas enerģija ir 139.7 kJ/mol. Pēc ļoti ilga laika attiecība allo/izo sasniedz līdzsvara lielumu 1.38. Jāpieņem, ka līdzsvara konstante nav atkarīga no temperatūras.

Laika atkarību no koncentrācijas apgriezeniskajai reakcijai norāda vienādojums:

$$\ln \left(\frac{[A] - [A]_{\text{eq}}}{[A]_0 - [A]_{\text{eq}}} \right) = -(k_1 + k_{-1})t$$

Begemota mandelēs, kuras atrada pie silta avota Dienvidāfrikā, noteiktā allo/izo attiecība ir 0.42. Pēc radioaktīvā oglekļa metodes, kas nav atkarīga no temperatūras, begemota zobu noteiktais vecums bija 38600.

- Pieņemiet, kā sākumā allo vispār nebija, nosakiet tiešās un apgriezeniskās reakcijas konstantes un kopējo izomerizācijas konstanti ($k_1 + k_{-1}$).
- Aprēķiniet vidējo begemota palieku konservācijas temperatūru zemē.

4.uzdevums. Goblina elements

Metālu X atklāja 1735.gadā. Vārds „goblins” ir atvasināts no vācu vārda “mājas gars” vai “nelaimes gars”.

Ūdenī ievietota metāla X masa ir 13.031g, bet tā paša parauga masa CCl_4 ir 12.046g. CCl_4 blīvums ir 1.5940 g/cm^3 .

Lai noteiktu metālu X, lietoja neitronu difrakciju. Difrakcijas aina ir raksturīga FCC struktūrai, kurā relfleksijas leņķis (2θ) no (222) plaknes ir 76.956° . Neitronu ātrums difraktometrā ir 3115.0 m/s .

To pašu paraugu karsēja O_2 atmosfērā, līdz tas pilnīgi izreaģēja. Reakcijas produkts ir savienojums A, kas satur 26,577% masas daļas skābekļa. Viss savienojums A pilnībā izreaģēja ar atšķaidītu HCl, izdalot 1.0298 L O_2 25.00°C temperatūrā un 100.0 kPa spiedienā, veidojot tikai sāli B un ūdeni.

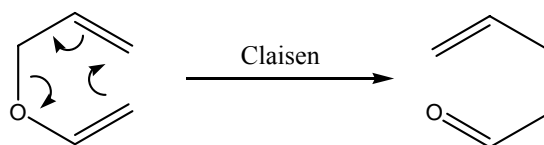
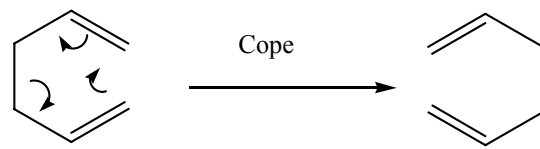
Savienojums B tika izšķīdināts ūdens šķīdumā, kas satur Cl^- , Br^- un I^- jonus. Viens no reakcijas produktiem bija komplekss jons C. Zināms, ka C formula ir $[\text{XCl}_2\text{Br}_2\text{I}_2]^{n-}$ un tas ir paramagnētisks.

Kompleksu karbonilsavienojumu D ieguva, karsējot X augstā spiedienā ar oglekļa monoksīdu. Savienojuma D formula ir $[\text{X}_2(\text{CO})_8]$ un tas ir diamagnētisks. Abi metāla X atomi savienojumā D struktūrā ir ekvivalenti. CO molekula ir elektronu pāra donors tikai vienkāršās saites veidošanā, bet visas CO molekulas savienojuma D struktūrā nav vienādas.

1. Aprēķiniet metāla X blīvumu g/cm^3 .
2. Aprēķiniet metāla X elementāršūnas parametru (a) pm.
3. Aprēķiniet metāla X molmasu g/mol . Kurš elements ir metāls X?
4. Uzrakstiet savienojuma A ķīmisko formulu.
5. Uzrakstiet reakcijas vienādojumu, kas atbilst savienojuma A reakcijai ar atšķaidītu HCl.
6. Uzzīmējiet jona C visu iespējamo izomēru struktūras, ietverot struktūras, ģeometriskos un optiskos izomērus.
7. Izskaitiet nesapāroto elektronu skaitu jonā C. Pieņemiet halogēnus par vāja lauka ligandiem.
8. Uzzīmējiet savienojuma D struktūru.

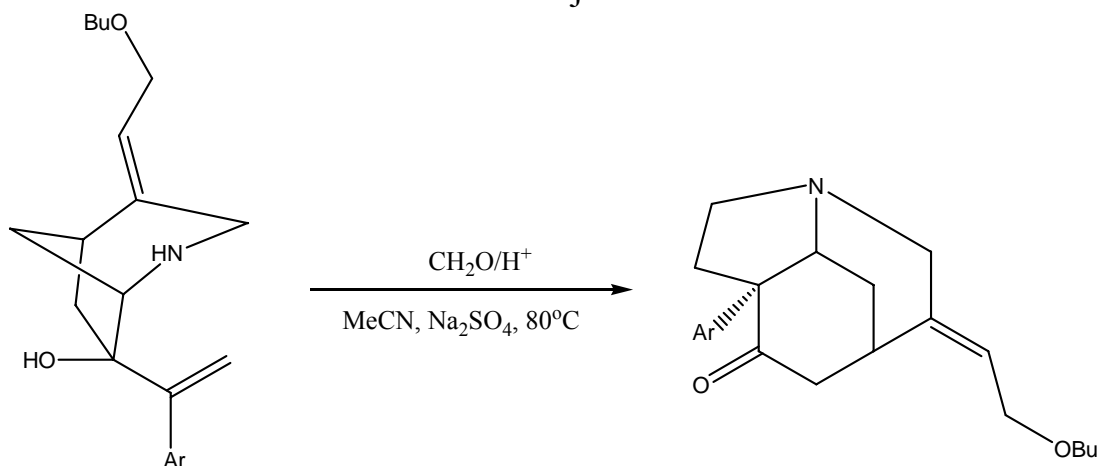
5.uzdevums. Pericikliskas reakcijas

Pericikliskas reakcijas ir saskaņotas reakcijas, kuras notiek cikliskā pārejas stāvoklī, kurā viena vai vairākas ķīmiskās saites pārtrūkst vai arī veidojas jaunas viena cikla ietvaros. Sigmatropiskā pārgrupēšanās ietver daudzas pericikliskas reakcijas. No visiem sigmatropiskiem pārgrupēšanās veidiem organiskajā ķīmijā visbiežāk lieto [3,3]-sigmatropisku pārgrupēšanos. Reakciju, kas ietver 1,5-diēnu visas oglekļa virknes pārvērtību, sauc par Kopa pārgrupēšanos, bet allil un vinilētru gadījumā tā ir Klaizena pārgrupēšanās. Zemāk doti piemēri:

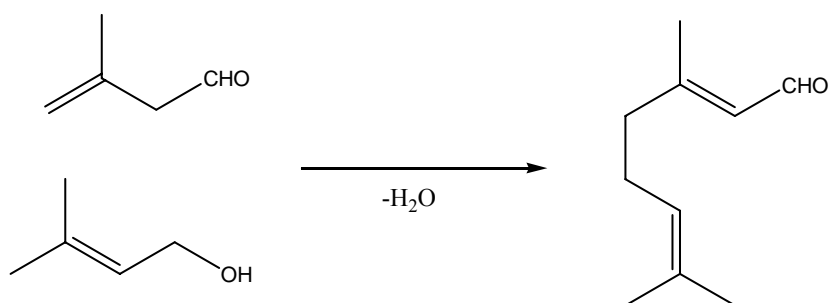


Sigmatropiskas pārgrupēšanās tiek lietotas arī daudzu sarežģītu molekulu sintēzēs rūpniecībā.

1. Alkaloīda strihnīna sintēzē var lietot sekojošu veidu:



2. Ķīmijas uzņēmums BASF ražo citrālu (starsavienojums vitamīna A sintēzē) sekojošā veidā:



Uzrakstiet reakcijas mehānismus (izņemot ūdens izdalīšanu 2. piemērā) un iespējamos starsavienojumus abās reakcijās.

Piezīme: iedarbojoties acetaldehīdam ar etanolu, tādos pašos reakcijas apstākļos kā 2. piemērā, tiks iegūts vinilēteris.

6.uzdevums. Dolomīts

Dolomīts lielos daudzumos atrodams Baltijas valstu zemes dzīlēs. Tā sastāvā ietilpst divi metāliskie elementi **A** un **B**. Metāls **A** kristalizējas heksagonāli blīvākajā pakojumā (elementāršūnas parametri: $a = 3,2094 \text{ \AA}$, $b = 3,2094 \text{ \AA}$, $c = 5,2108 \text{ \AA}$ un $\gamma = 120^\circ$), bet metāls **B** - kubiski blīvākajā pakojumā (elementāršūnas parametrs $a = 5,5884 \text{ \AA}$).

1. Kas ir metāli **A** un **B**? Aprēķināt šo elementu atomu rādījumus!
2. Par cik procentiem (no metāla atoma rādijuma) samazinās abu metālisko elementu rādijumi, veidojoties to joniem, ja zināms, ka abu elementu oksīdiem ir nātrija hlorīda tipa kristāliskais režģis, oksīdiona rādijums ir $1,28 \text{ \AA}$. Oksīdu kristāliskā režģa parametri attiecīgi $4,213 \text{ \AA}$ un $4,811 \text{ \AA}$.

Rūpnieciski metālu **A** var iegūt no jūras ūdens. Metāla **A** hlorīdu attīra no citu sāļu piemaisījumiem, jūras ūdenim pievienojot metāla **B** hidroksīdu. Iegūtās baltās nogulsnes šķīdina sālsskābē un ietvaicē, veidojas metāla **A** sāls kristālhidrāts, to izkarsē un pēc tam izkausē un elektrolizē.

3. Uzrakstīt visu notikušo reakciju vienādojumus un aprēķināt, cik ilgi jāveic elektrolīze ar $9,0 \text{ kA}$ stipru strāvu, lai iegūtu $1,0$ tonnu metāla **A**. (Faradeja konstante $F = 96485 \text{ C/mol}$)

Metāls **A** deg gaisā. Reakcijā izdalās liels daudzums UV starojuma, un rodas divi bināri ķīmiskie savienojumi, no kuriem viens ir metāla **A** oksīds.

4. Kas ir otrs savienojums, kas rodas šajā ķīmiskajā reakcijā? Uzrakstīt notikušo reakciju vienādojumus un piedāvāt papildus ķīmiskās reakcijas, kas būtu jāveic, lai otra savienojuma veidošanos pierādītu eksperimentāli!

Metālu **A** izmantoto ASV armijā, ēdiena uzsildīšanai lauka apstākļos. Alumīnija folijā ietītas maltītes uzsildīšanai izmanto sildītāju (*angļu val.* Flameless Ration Heater), kas satur 30 mL ūdens. Sildošais materiāls ir kompozīts, kurā metāla **A** un dzelzs sakausējuma pulveris ir saistīts augsta blīvuma polietilēna matricā. Hlorīdjonu klātienē metāls **A** reaģē ar ūdeni, veidojot hidroksīdu un ūdeņradi, ko var sadedzināt, iegūstot papildus siltumu.

5. Izmantojot zemāk dotos termodinamiskos datus, aprēķināt minimālo metāla **A** masu, kas nepieciešama, lai sasildītu $1,0 \text{ L}$ ūdens no 20 līdz 100°C . Uzskatīt, ka visas ķīmiskās reakcijas norisinās standartapstākļos.

Vielas	$\Delta H_{f,298}$ (kJ/mol)	C_p (J/(mol·K))
H_2, g	0	28,83
$\text{H}_2\text{O}, g$	-241,81	33,61
$\text{H}_2\text{O}, l$	-285,83	75,30
metāls A , <i>s</i>	0	24,89
metāla A hidroksīds, <i>s</i>	-924,66	76,99

6. Radies metāla **A** hidroksīds ir mazšķīstošs. Aprēķināt minētā hidroksīda šķīdību (mg/L) destilētā ūdenī, ja atbilstošā $pK_s = 11,25$

15. BALTIJAS VALSTU ĶĪMIJAS OLIMPIĀDE

Tartu 2007

HCl titrēšana ar I₂ izdalīšanos

Stipru skābju koncentrāciju parasti nosaka, tās titrējot ar stipru bāzi (piem. ar NaOH), bet var izmantot arī redokstitrēšanu.

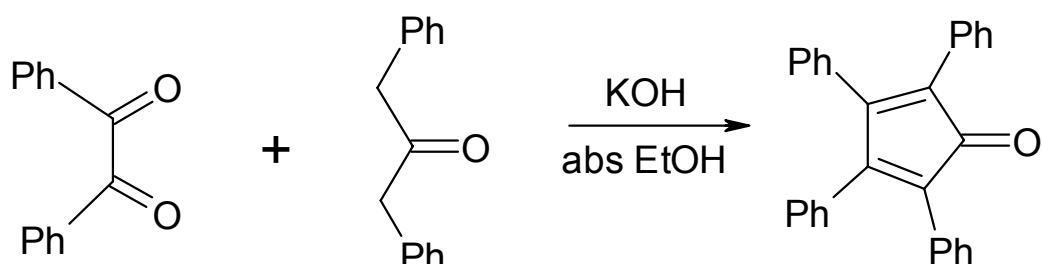
Šajā darbā sālsskābes koncentrāciju nosaka reakcijā ar kālija jodātu. Redoksreakcijā, reaģējot IO₃⁻ ar I⁻, veidojas I₂, bet reakciju limitē esošais H⁺ jonu daudzums. Izdalīto jodu titrē ar Na₂S₂O₃.

10 ml dotā HCl šķīduma ar pipeti pārnes 250 ml Erlenmeijera kolbā. Lietojot graduētas mēģenes, pievieno 2 mL 10% KI un 10 ml KIO₃ šķīdumu. Šķīdums kļūst brūns. Kolbai uzliek pulkstenstikliņu un to 5-10 minūtes tur tumšā vietā.

Pēc tam, lai nerastos joda zudumi, pulkstenstikliņu rūpīgi noskalo ar destilētu ūdeni, un izdalīto jodu titrē ar Na₂S₂O₃. Kad titrējamais šķīdums kļūst vāji gaiši dzeltens, tam pievieno ap 0,5 mL cietes šķīduma. Titrēšanas beigu punktā izzūd zilā krāsa. Nosaka patērēto Na₂S₂O₃ tilpumu. Titrēšanu atkārto, līdz iegūst trīs sakrītošus rezultātus. Aprēķina sālsskābes koncentrāciju - HCl (mol/L).

15. BALTIJAS VALSTU ĶĪMIJAS OLIMPIĀDE

Tetrafenilciklopentāndiēnona sintēze



Reaģenti un trauki

Benzils - 200 mg plastmasas trauciņā

Dibenzilketons -200 mg 10 ml apaļkobā

Abs. Etanols (5 mL mēģenē - **abs. EtOH**)

KOH šķīdums abs. etanolā (šļirce mērīšanai)

95% etanols - produkta izdalīšanai (mēģenē - **EtOH**)

Toluols / 95% etanols 1:1 – maisījums pārkristalizēšanai (mēģenē - **PhMe/EtOH**)

Destilēts ūdens - dažas plastmasas pudeles, koplietošanai

Smalcināts ledus - divi trauki katrā laboratorijā, koplietošanai

Apaļkolba -10 mL

Gaisa dzesinātājs

Pastēra pipete ar gumijas uzpildītāju

Lāpstiņa

Magnētiņš - maisīšanai

Magnētiskais maisītājs ar sildītāju

Stikla filtrs

Filtrēšanas ierīce (diviem dalībniekiem kopēja)

Folija - kolbiņas apklāšanai sildīšanas laikā

Plastmasas trauciņš produktam

Reaģenti un trauki plānslāņa hromatogrāfijai (TLC)

Eluēšanas trauciņš

TLC plāksnīte

Kapilāri

Pincete

Ependorfa mēģene – produkta šķīduma pagatavošanai

Eluents: heksāns/EtOAc 3:1 - divās Erlenmeijera kolbās koplietošanai

UV-lampa - divas lampas katrā lab.

EtOAc – parauga izšķīdināšanai

Darba gaita

Iestipriniet statīva turētājā 10 mL apaļkolbu, kurā jau ir iesvērti 200 mg dibenzilketona, pievienojiet 200 mg benzila, ievietojiet magnētiņu maisīšanai un pielejiet 1,5–2,0 ml abs. etanola. Ieslēdziet maisīšanu un sildīšanu, pakāpeniski palieliniet temperatūru līdz kondensāts sasniedz dzesinātāja apakšējo galu, tad ar plastmasas šļirci pievienojiet 0,3 mL KOH šķīduma abs. etanolā. *Sildīšanas laikā jāatbild teorētiskie jautājumi.* Pēc 15 minūtēm izslēdziet sildīšanu un atdzesējiet reakcijas maisījumu vispirms līdz istabas temperatūrai un beigās izturiet to 5 min. ledus vannā. Radušos produktu nofiltrējiet vakuumā.

Izskalojiet kolbiņu ar 95% etanolu. Pārnēsiet reakcijas produktu atpakaļ kolbiņā un, izmantojot toluola-95% etanola (1:1) maisījumu, maisot pārkristalizējiet. Radušos kristālus nofiltrējiet vakuumā, mazgājiet ar minimālu tilpumu 95% etanola. Pārnēsiet radušos kristālus plastmasas trauciņā un atstājiet žāvēties istabas temperatūrā. Šajā laikā jāveic produkta plānslāņa hromatogrāfija (TLC).

TLC analīze

Ependorfa mēģenē nelielā tilpumā EtOAc izšķīdiniet dažus produkta kristālus, ar kapilāru uznesiet paraugu uz TLC plāksnītes, izžāvējiet to, un eluējiet to ar doto šķīdinātāju maisījumu. Izžāvējiet plāksnīti un apskatiet to UV gaismā.

Ja produktu neizdevās iegūt, palūdziet paraugu TLC analīzei laboratorijas asistentam, tad nezaudēsiet punktus par hromatogrāfisko analīzi.

Iegūto vielu nosveriet, **ATBILDOT UZ JAUTĀJUMIEM, AIZPILDIET ATBILŽU LAPU!**

ATBILŽU LAPA

1. Teorētiskais iznākums (g).

2. Produkta iznākums (%).

3. Hromatogrāfijas konstanšu (R_f) aprēķini viesiem uz TLC plāksnītes esošajiem punktiem.

4. Reakcijas mehānisms.

5.1 Kāpēc trietilēnglikols ir labāks šķīdinātājs šajā reakcijā kā etanols?