

LVA-3 C-0 C-1

**LVA-3 C-0 C**  
Daniils Kargins

**IChO**  
**General instructions**  
**Cover sheet**

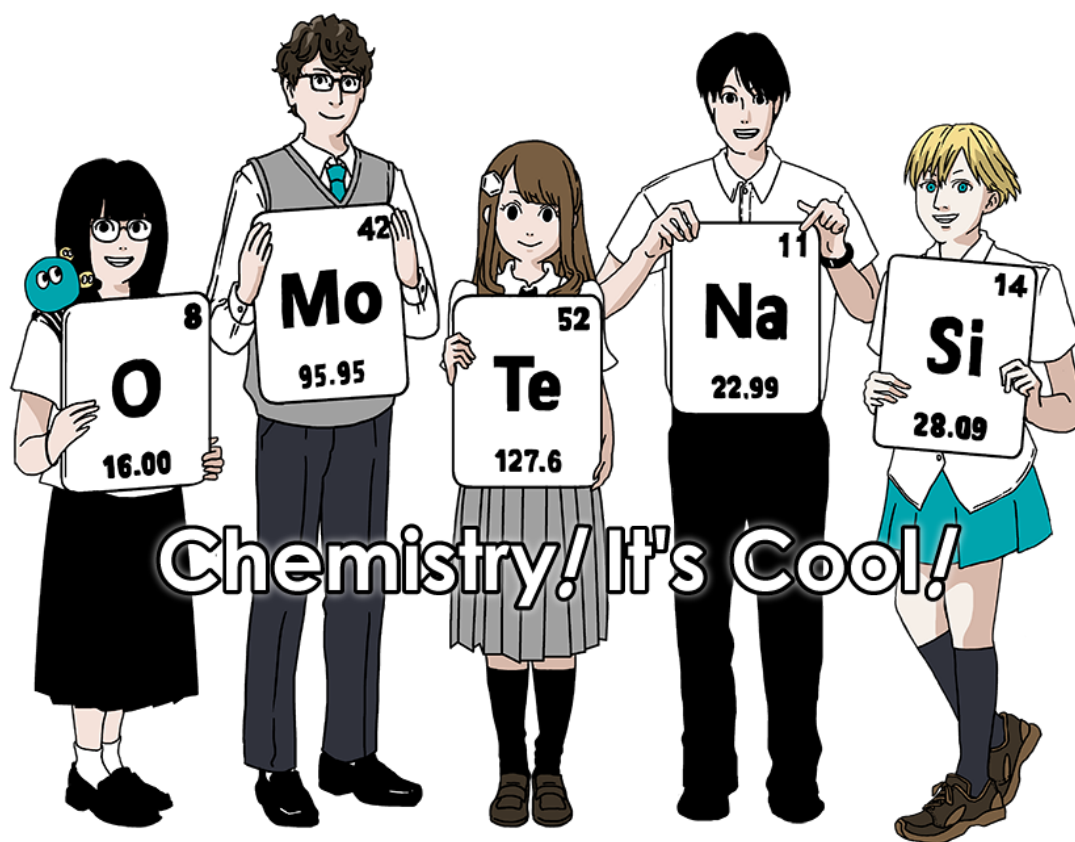
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Starptautiskā ķīmijas olimpiāde 2021. gadā, Japāna

53rd IChO2021 Japāna

25. Jūlijs – 2. Augusts, 2021

<https://www.icho2021.org>





## Vispārīgie norādījumi

- Atbilžu rakstīšanai jūs drīkstat izmantot tikai pildspalvu.
- Jūsu kalkulatoram jābūt bez programmēšanas iespējām.
- Eksāmena komplektā ir **9 uzdevumi**.
- Jūs varat pildīt uzdevumus brīvā secībā.
- Jums tiek dotas **5 stundas**, lai izpildītu visus uzdevumus.
- Jūs varat **sākt** tikai pēc **START** komandas došanas.
- Visas atbildes, izmantojot pildspalvu, jānorāda **atbilžu lapu** atbilstošajos laukumos. Ja nepieciešams papīrs melnrakstiem, izmantojiet lapu otras puses. Atcerieties, ka atbildes ārpus norādītajām vietām netiks labotas.
- Kur iespējams - atbilžu laukumos norādiet aprēķinu gaitu. Pilns vērtējums tiks dots tikai gadījumā, ja ir parādīta pilna aprēķinu gaita.
- Eksāmena vadītājs paziņos, kad būs palikušas **30 minūtes** līdz **STOP** komandai.
- Jums **nekavējoties jāpārtrauc** darbs, kad tiek paziņota **STOP** komanda. Turpināšana rakstīt novedīs pie jūsu darba anulēšanas.
- Oficiālā eksāmena angļu valodas versija ir pieejama pēc pieprasījuma un kalpo tikai neskaidrību mazināšanai.
- Nepametiet savu sēdvietu bez atļaujas. Ja nepieciešama palīdzība (salūzis kalkulators, nepieciešams aiziet uz tualeti, ...), paceliet roku un gaidiet, kad pie jums pienāk eksāmena vadītājs.

## VĒLAM VEIKSMI!

## Uzdevumi un to vērtēšanas informācija

	Nosaukums	Uzdevumu punkti	Procenti
1	Ūdeņradis uz metāla virsmas	24	11
2	Izotopu laika kapsula	35	11
3	Lamberta-Bēra likums?	22	8
4	Cinka redoks ķīmija	32	11
5	Mistiskais silīcijs	60	12
6	Pārejas metālu cietvielu ķīmija	45	13
7	Spēles ar ne-benzenoīdu aromātiskumu	36	13
8	Dinamiskas organiskas molekulas un to hirālitate	26	11
9	Patika un nepatika pret kapsulām	23	10
		<b>Kopā</b>	<b>100</b>



## Fizikālās konstantes un vienādojumi

### Konstantes

Gaismas ātrums vakuumā	$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planka konstante	$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Elementārlādiņš	$e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Elektrona masa	$m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Elektriskā konstante (caurlaidība vakuumā)	$\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Avogadro konstante	$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Bolcmaņa konstante	$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Faradeja konstante	$F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Gāzes konstante	$R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Unificētā atommasas vienība	$u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Spiediens standartapstākļos	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosfēras spiediens	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Nulle Celsija skalā	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Angstrēms	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
Pikometrs	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Elektronvolts	$1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Miljonās daļas	$1 \text{ m.d.} = 10^{-6}$
Miljardās daļas	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
Triljonās daļas	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
Naturāllogaritma bāze (Eilera skaitlis)	$e = 2.718281828459045$

## Vienādojumi

Ideālas gāzes vienādojums	$PV = nRT$ , kur $P$ ir spiediens, $V$ ir tilpums, $n$ ir vielas daudzums, $T$ ir ideālās gāzes absolūtā temperatūra.
Kulona likums	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ , kur $F$ ir elektrostatisks spēks, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ Kulona konstante, $q_1$ un $q_2$ ir lādiņu lielums, un $r$ ir attālums starp lādiņiem.
Pirmais termodinamikas likums	$\Delta U = q + w$ , kur $\Delta U$ ir iekšējās enerģijas izmaiņa, $q$ ir pievadītais siltums, $w$ ir veiktais darbs.
Entalpija $H$	$H = U + PV$
Entropija no Bolcmaņa principa $S$	$S = k_B \ln W$ , kur $W$ ir mikrostāvokļu skaits.
Entropijas izmaiņa $\Delta S$	$\Delta S = \frac{q_{atgr}}{T}$ , kur $q_{atgr}$ ir siltums atgriezeniskā procesā.
Gibsa brīvā enerģija $G$	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ , kur $K$ ir līdzsvara konstante, $z$ elektronu skaits, $E^\circ$ ir elektroda standartpotenciāls.
Reakcijas kvocients $Q$	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ Reakcijai $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ , kur $[A]$ ir A koncentrācija.

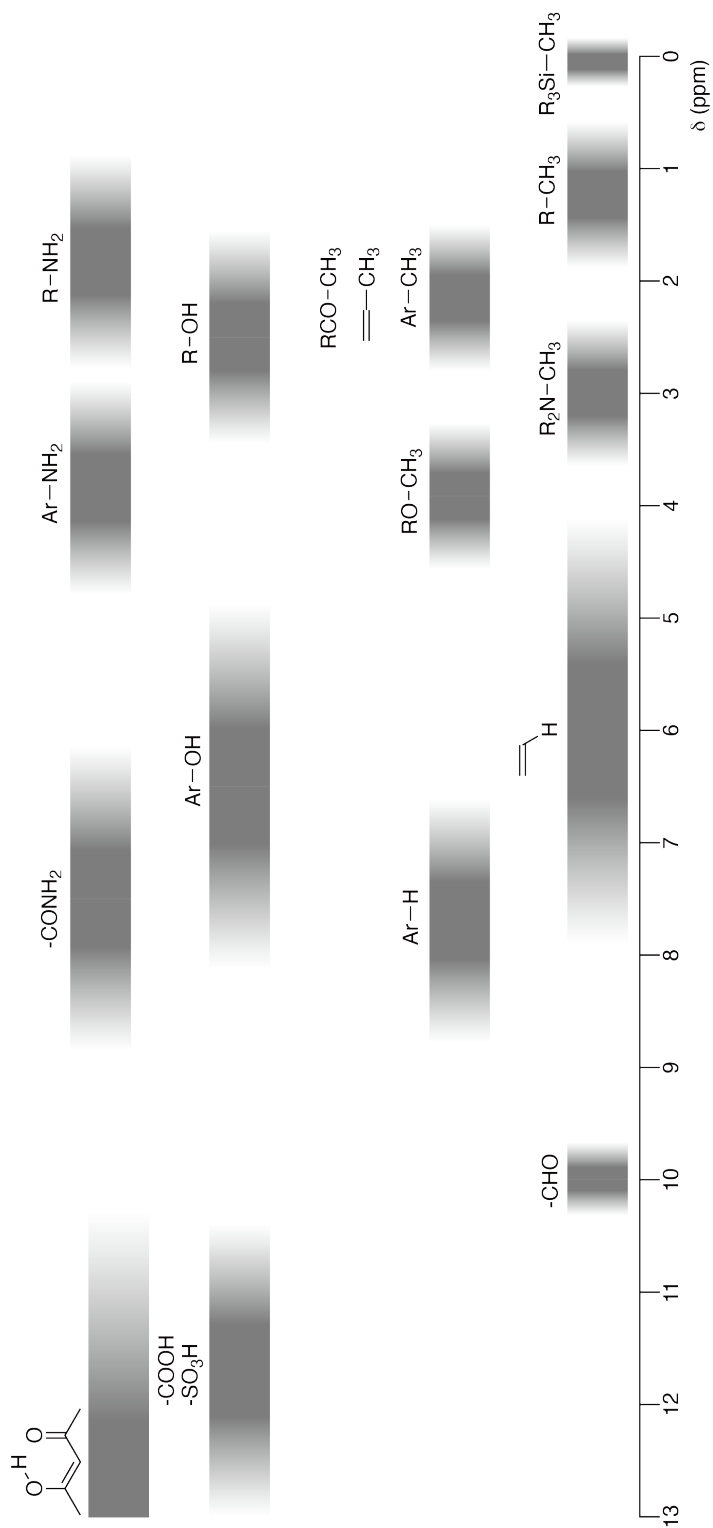
Siltuma izmaiņa $\Delta q$	$\Delta q = nc_m \Delta T$ , kur $c_m$ ir molārā siltumietilpība, kas ir neatkarīga no temperatūras.
Nernsta vienādojums redoks reakcijai	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ , kur $C_{\text{ox}}$ ir oksidētās vielas koncentrācija, $C_{\text{red}}$ ir reducētās vielas koncentrācija.
Arēniusa vienādojums	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ , kur $k$ ir ātruma konstante, $A$ ir pirmsekspenciālais faktors, $E_a$ ir aktivācijas enerģija. $\exp(x) = e^x$
Lamberta-Bēra likums	$A = \epsilon lc$ , kur $A$ ir absorbcija, $\epsilon$ ir molārais absorbcijas koeficients, $l$ ir optiskā ceļa garums, $c$ ir šķīduma koncentrācija.
Hendersona-Haselbalha vienādojums	Līdzsvaram $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ , kura līdzsvara konstante ir $K_a$ , $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Fotona enerģija	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ , kur $\nu$ ir frekvence, $\lambda$ ir gaismas viļņa garums.
Ģeometriskās rindas summa	Kad $x \neq 1$ , $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Tuvinājuma vienādojums, ko var izmantot risinot uzdevumus	Kad $x \ll 1$ , $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

Periodiskā tabula

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012															9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306															17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]
57-71 La-Lu Lanthanoids	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967			
89-103 Ac-Lr Actinoids	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]			

Key:  
 113  
 Nh  
 Nihonium  
 [278]  
 atomic number  
 Symbol  
 name  
 atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]

**<sup>1</sup>H KMR Ķīmiskās nobīdes**







LVA-3 C-0 G-8

**G0-8**  
Latvian (Latvia)

---

$\Delta\delta$  vienas alkilgrupas aizvietošanai: *apm.* +0.4 m.d.

LVA-3 C-1 C-1

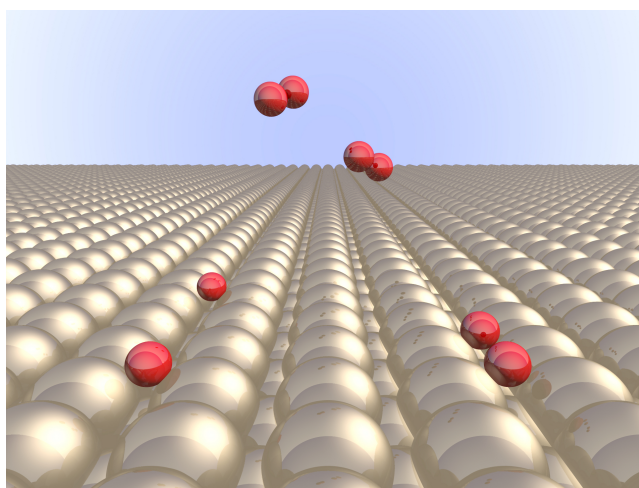
**LVA-3 C-1 C**  
Daniils Kargins

**ICHO**  
**Problem 1**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Ūdeņradis uz metāla virsmas

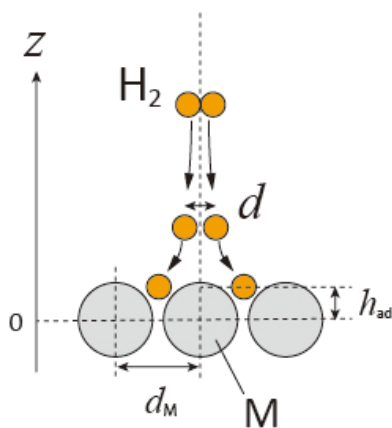
11% no kopējā							
Jautājums	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Kopā
Punkti	6	4	5	3	3	3	<b>24</b>
Rezultāts							



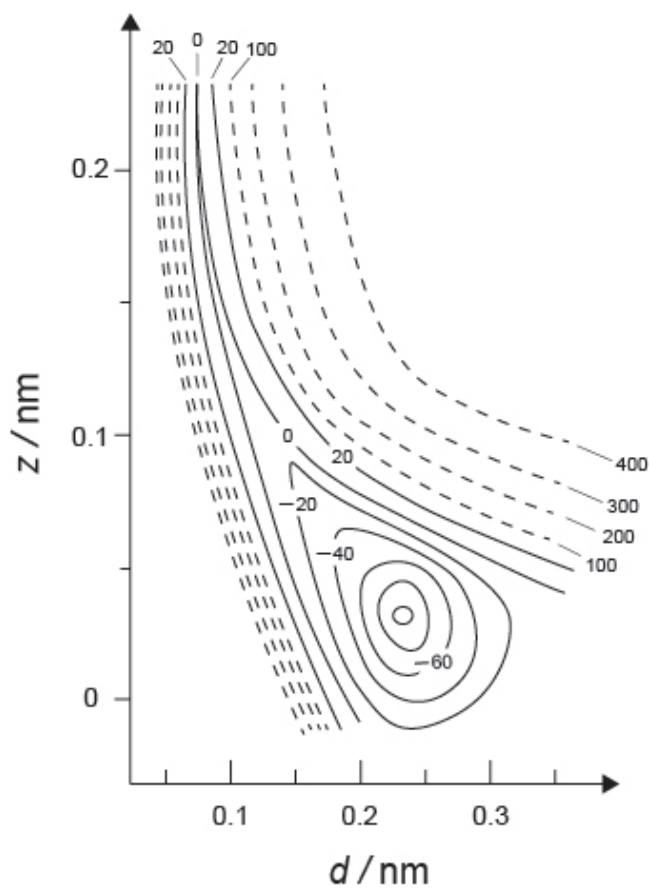
Tiek sagaidīts, ka ūdeņradis būs nākotnes enerģijas avots, kas būs neatkarīgs no fosilajiem kurināmajiem. Šeit apskatīsim ūdeņraža uzglabāšanas procesu metālā, kas ir saistīts ar ūdeņraža transporta un uzglabāšanas tehnoloģiju.

### A daļa

Ūdeņradis tiek absorbēts metālā caur tā virsmu, taču vispirms apskatīsim ūdeņraža adsorbcijas procesu uz metāla virsmas,  $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ , kur attiecīgi apzīmējam gāzveida un adsorbēto stāvokli ar (g) un (ad). Ūdeņraža molekulas ( $H_2$ ), kas sasniedz metāla virsmu (M) disociē uz virsmas un tiek adsorbētas uz virsmas kā H atomi (1. attēls). Šeit ūdeņraža ( $H_2$ ) potenciālo enerģiju aprakstām ar diviem mainīgajiem: starpatomu attālumu,  $d$ , un augstumu attiecībā pret virsmas metāla atomiem,  $z$ . Pieņemam, ka ass caur diviem H atomiem ir paralēla virsmai, un ka gravitācijas centrs vienmēr atrodas uz vertikālās raustītās līnijas 1. attēlā. 2. attēlā parādām potenciālās enerģijas kontūrkarti disociācijai uz virsmas. Skaitliskās vērtības norāda enerģiju izteiktu kJ uz molu  $H_2$ . Nepārtrauktās līnijas atrodas 20 kJ mol<sup>-1</sup> viena no otras, bet raustītās līnijas atrodas 100 kJ mol<sup>-1</sup> viena no otras, kā arī attālums no nepārtrauktās līnijas līdz raustītajai līnijai ir 80 kJ mol<sup>-1</sup>. Nulles punkta enerģiju ignorējam.



1. attēls Mainīgo definēšana. Attēlā mērogs nav ievērots.



2. attēls

- A.1** Katram dotajam aprakstam (i)–(iii), **izvēlieties** vistuvāko vērtību no A–G. 6pt
- (i) Starpatomu attālums gāzveida  $H_2$  molekulā.  
(ii) Starpatomu attālums metāla atomiem ( $d_M$  1. attēlā)  
(iii) Adsorbēto H atomu attālums no virsmas ( $h_{ad}$  1. attēlā)

A. 0.03 nm   B. 0.07 nm   C. 0.11 nm   D. 0.15 nm  
E. 0.19 nm   F. 0.23 nm   G. 0.27 nm

- A.2** Katram dotajam aprakstam (i)–(ii), **izvēlieties** vistuvāko vērtību no A–H. 4pt
- (i) Enerģija, kas nepieciešama gāzveida  $H_2$  disociācijai uz gāzveida H  
[ $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$ ]  
(ii) Enerģija, kas izdalās gāzveida  $H_2$  adsorbcijas procesā. [ $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ ]

A. 20  $\text{kJ mol}^{-1}$    B. 40  $\text{kJ mol}^{-1}$    C. 60  $\text{kJ mol}^{-1}$    D. 100  $\text{kJ mol}^{-1}$   
E. 150  $\text{kJ mol}^{-1}$    F. 200  $\text{kJ mol}^{-1}$    G. 300  $\text{kJ mol}^{-1}$    H. 400  $\text{kJ mol}^{-1}$

## B daļa

Adsorbētie ūdeņraža atomi var tikt vai nu absorbēti tilpumā, vai arī savienoties un desorbēt atpakaļ gāzes fāzē, kā parādīts reakcijās (1a) un (1b). Ar H(ab) apzīmējam ūdeņraža atomu, kas ir absorbēts metālā.



Reakcijas ātrumi uz virsmas vietu adsorbcijai, desorbcijai un absorbcijai attiecīgi ir  $r_1[\text{s}^{-1}]$ ,  $r_2[\text{s}^{-1}]$  un  $r_3[\text{s}^{-1}]$ . Tos var izteikt kā:

$$r_1 = k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

kur  $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ,  $k_2 [\text{s}^{-1}]$  un  $k_3 [\text{s}^{-1}]$  ir reakcijās ātruma konstantes un  $P_{\text{H}_2}$  ir  $\text{H}_2$  spiediens. Apskatot vietas, kas pieejamas uz virsmas,  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) ir tā daļa, kuru aizpilda H atomi. Pieņemam, ka adsorbcijas un desorbcijas reakcijas ir ātras, salīdzinot ar absorbciju ( $r_1, r_2 \gg r_3$ ), un ka  $\theta$  paliek nemainīgs.

**B.1**  $r_3$  var izteikt kā:

5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}} \quad (5)$$

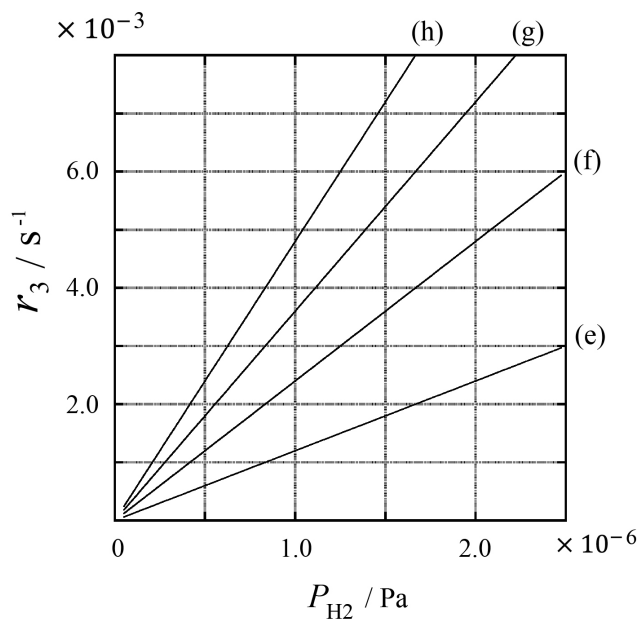
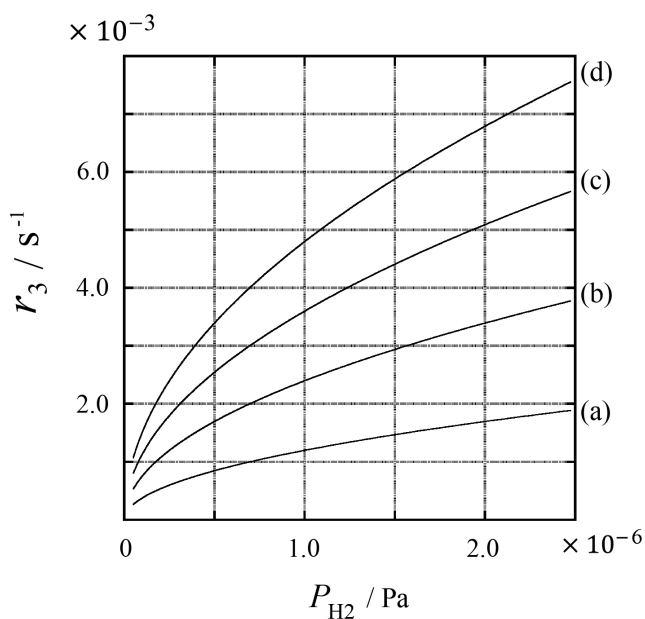
**Izsakiet**  $C$ , izmantojot  $k_1$  un  $k_2$ .

Metāla paraugs ar virsmas laukumu  $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  tika ievietots traukā ( $1\text{L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) ar  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ ). Bļīvums ūdeņraža atomu adsorbcijas vietām bija  $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ . Virsmas temperatūra tika turēta pie  $T = 400 \text{ K}$ . Reakciju (1a) un (1b) gaitā,  $P_{\text{H}_2}$  samazinājās ar nemainīgu ātrumu  $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ . Pieņemam, ka  $\text{H}_2$  ir ideāla gāze, un ka tilpums metāla paraugam ir neievērojams.

**B.2** Aprēķiniet H atomu daudzumu izteiktu molos, kas absorbējas uz vienas laukuma vienības uz virsmas vienā laika vienībā  $A$  [ $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ]. 3pt

**B.3** Pie  $T = 400 \text{ K}$ ,  $C$  ir  $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$ . Aprēķiniet  $k_3$  vērtību pie  $400 \text{ K}$ . Ja nevarējāt iegūt **B.2** atbildi, izmantojiet  $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . 3pt

**B.4** Pie citas  $T$ , dots, ka  $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  un  $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Apskatot  $r_3$  kā funkciju no  $P_{\text{H}_2}$  pie šīs temperatūras, izvēlieties pareizo līkni no (a)–(h). 3pt





LVA-3 C-1 A-1

**A1-1**  
Latvian (Latvia)

## Īdeņradis uz metāla virsmas

### A daļa

**A.1** (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

**A.2** (4 pt)

(i)	(ii)





LVA-3 C-1 A-2

# A1-2

Latvian (Latvia)

## B daļa

**B.1** (5 pt)

$C =$  \_\_\_\_\_

**B.2** (3 pt)

$A =$  \_\_\_\_\_  $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$



LVA-3 C-1 A-3

**A1-3**  
Latvian (Latvia)

**B.3** (3 pt)

$k_3 =$  \_\_\_\_\_  $s^{-1}$

**B.4** (3 pt)

\_\_\_\_\_

LVA-3 C-2 C-1

**LVA-3 C-2 C**  
Daniils Kargins

**ICHO**  
**Problem 2**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Izotopu laika kapsula

11 % no kopējā					
Jautājums	A.1	A.2	A.3	A.4	Kopā
Punkti	8	8	10	9	<b>35</b>
Rezultāts					



Molekulas, kas atšķiras tikai ar izotopu saturu, piemēram, CH<sub>4</sub> un CH<sub>3</sub>D, tiek sauktas par izotopologiem. Tiek pieņemts, ka izotopologiem ir vienādas ķīmiskās īpašības. Taču dabā ir novērojama neliela atšķirība.

Pieņemam, ka visā uzdevuma gaitā visas vielas ir gāzveida fāzē.

Apskatām sekojošo līdzsvaru:



Entropija  $S$  palielinās, palielinot iespējamo sistēmas mikrostāvokļu skaitu  $W$ :

$$S = k_B \ln W \quad (2)$$

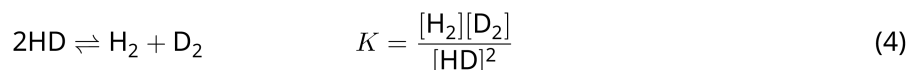
Apskatot  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  un  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ ,  $W = 1$ . Turpretīm, apskatot  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $W = 2$ , jo molekulā skābekļa atomi ir atšķirami. Apskatot 1. vienādojuma labo pusi, tā satur divas  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  molekulas, tādējādi  $W = 2^2 = 4$ .

**A.1** Entalpijas izmaiņa  $\Delta H$  3. vienādojumā ir pozitīva pie visām temperatūrām. 8pt



**Aprēķiniet** līdzsvara konstantes,  $K$ , 3. vienādojumam pie ļoti zemas (iedomājieties  $T \rightarrow 0$ ) un ļoti augstas (iedomājieties  $T \rightarrow +\infty$ ) temperatūras. Pieņemiet, ka reakcija paliek nemainīga pie šīm temperatūrām, kā arī, ka  $\Delta H$  iegūst nemainīgu vērtību pie lielām temperatūrām.

Nākošajam procesam  $\Delta H$  varam izskaidrot ar molekulu vibrācijām.



Pie  $T = 0$  K, vibrācijas enerģiju divatomu molekulai, kuras vibrācijas frekvence ir  $\nu$  [ $\text{s}^{-1}$ ], varam izteikt kā:

$$E = \frac{1}{2}h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

Kur  $k$  ir spēka konstante un  $\mu$  ir reducētā masa, kas ir izsakāma ar atomu masām divatomu molekulā,  $m_1$  un  $m_2$ , izmantojot:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

**A.2**  $\text{H}_2$  vibrācijas ir pie  $4161.0 \text{ cm}^{-1}$ , kad norādam vērtības, izmantojot viļņskaitļus. 8pt  
**Aprēķiniet**  $\Delta H$  dotajai reakcijai pie  $T = 0$  K izteiktu  $\text{J mol}^{-1}$ .



Pieņemam, ka:

- $\Delta H$  ir atkarīgs tikai no vibrācijas enerģijām.
- $k$  vērtības  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ , un  $\text{D}_2$  ir identiskas.
- H masa ir 1 Da, un D masa ir 2 Da.



LVA-3 C-2 Q-3

# Q2-3

Latvian (Latvia)

Molārās attiecības  $H_2$ , HD, un  $D_2$  līdzsvara sistēmā ir atkarīgas no temperatūras. Šeit  $\Delta_{D_2}$  definējam kā izmaiņu  $D_2$  molārajā attiecībā.

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R_{D_2}^*} - 1 \quad (9)$$

Šeit  $R_{D_2}$  apzīmē parauga  $\frac{[D_2]}{[H_2]}$  un  $R_{D_2}^*$  apzīmē  $\frac{[D_2]}{[H_2]}$  pie  $T \rightarrow +\infty$ . Norādām, ka izotopu sadalījums paliek pilnīgi nejaus pie  $T \rightarrow +\infty$ .

**A.3** **Aprēķiniet**  $\Delta_{D_2}$  pie dabiska D satura, kad izotopu apmaiņa ir līdzsvarā pie tādas temperatūras, ka 4. vienādojumā  $K$  ir 0.300. Pieņemam, ka dabisks saturs D un H attiecīgi ir  $1.5576 \times 10^{-4}$  un  $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ . 10pt

Vispārīgā gadījumā, molārā attiecība divkārti aizvietotā izotopologā, kas satur divus smagāka izotopa atomus vienā molekulā, palielinās pie zemākām temperatūrām. Apskatīsim molāro attiecību  $\text{CO}_2$  molekulām ar molmasām 44 un 47, apzīmējot tās kā  $\text{CO}_2[44]$  un  $\text{CO}_2[47]$  turpmāk. Lielumu  $\Delta_{47}$  definējam kā:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (10)$$

$R_{47}$  apzīmē parauga  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  un  $R_{47}^*$  apzīmē  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  pie  $T \rightarrow +\infty$ . Dabisko saturu oglekļa un skābekļa atomiem parādām tabulā, kas dota zemāk. Ignorējiet izotopus, kas nav parādīti.

	$^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}$
dabiskais saturs	0.988888	0.011112

	$^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}$	$^{18}\text{O}$
dabiskais saturs	0.997621	0.0003790	0.0020000

$\Delta_{47}$  temperatūras atkarību varam noteikt ar doto vienādojumu, kur  $T$  tiek izteikts absolūtās temperatūras vienībās K:

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \quad (11)$$

- A.4** Fosilā planktona, kas tika iegūts Antarktiskas jūras dibenā,  $R_{47}$  ir  $4.50865 \times 10^{-5}$ . 9pt  
**Nosakiet** temperatūru, izmantojot šo  $R_{47}$  vērtību. Šo temperatūru varam interpretēt kā gaisa temperatūru planktona dzīves laikā. Aprēķiniem apskatām tikai visbiežāk sastopamo  $\text{CO}_2[47]$  izotopologu.



LVA-3 C-2 A-1

**A2-1**  
Latvian (Latvia)

## Izotopu laika kapsula

**A.1** (8 pt)

$T \rightarrow 0 : K =$  \_\_\_\_\_ ,  $T \rightarrow +\infty : K =$  \_\_\_\_\_





LVA-3 C-2 A-2

# A2-2

Latvian (Latvia)

**A.2** (8 pt)

$\Delta H =$  \_\_\_\_\_  $\text{J mol}^{-1}$



LVA-3 C-2 A-3

# A2-3

Latvian (Latvia)

**A.3** (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$  \_\_\_\_\_



LVA-3 C-2 A-4

**A2-4**  
Latvian (Latvia)

**A.4** (9 pt)

$T =$  \_\_\_\_\_  $K$

LVA-3 C-3 C-1

**LVA-3 C-3 C**  
Daniils Kargins

**IChO**  
**Problem 3**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

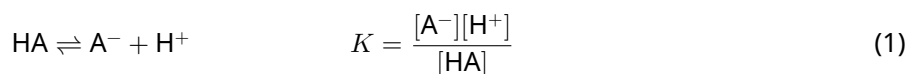
## Lamberta-Bēra likums?

8 % no kopējā				
Jautājums	A.1	B.1	B.2	Kopā
Punkti	10	6	6	22
Rezultāts				

Šajā uzdevumā ignorējam šūnas un šķīdinātāja absorbciju. Visu šķīdumu un gāzu temperatūra ir nemainīga, un ir 25 °C.

### A daļa

Tika pagatavots ūdens šķīdums **X**, izmantojot HA un NaA.  $[A^-]$ ,  $[HA]$ , un  $[H^+]$  koncentrācijas šķīdumā **X** attiecīgi ir  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , un  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , kuras ir saistītas ar sekojošo skābju-bāzu līdzsvaru:



A daļā, optiskā ceļa garums ir  $l$ . Ignorējam blīvuma izmaiņu atšķaidīšanas laikā. Pieņemam, ka vienīgā notiekošā reakcija ir 1. reakcija.

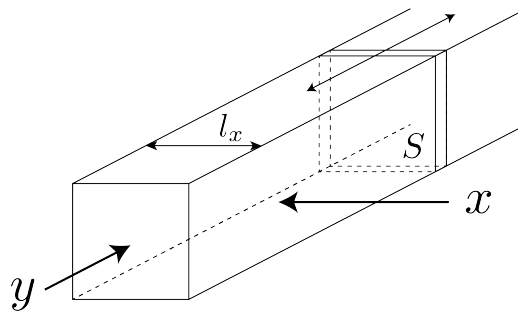
- A.1** **X** absorbcija pie viļņgaruma  $\lambda_1$  bija  $A_1$ . Tad šķīdums **X** tika atšķaidīts līdz divkārtšam tilpumam, izmantojot sālsskābi, kuras pH = 2.500. Pēc atšķaidīšanas absorbcija pie  $\lambda_1$  joprojām bija  $A_1$ . **Nosakiet** attiecību  $\epsilon_{HA}/\epsilon_{A^-}$ , kur  $\epsilon_{HA}$  un  $\epsilon_{A^-}$  attiecīgi apzīmē HA un  $A^-$  absorbcijas koeficientus pie  $\lambda_1$ . 10pt

## B daļa

Apskatām sekojošo līdzsvaru gāzes fāzē:

$$D \rightleftharpoons 2M \quad (2)$$

Tīra gāze D tika iepildīta taisnstūrveida traukā ar caurspīdīgu bīdāmu sienu, ar šķērsriezumu  $S$  (skatīt attēlu zemāk) ar spiedienu  $P$ , un tika iestatīts līdzsvars, kopējo spiedienu atstājot nemainīgu  $P$ . Absorbciju gāzei nosaka  $A = \varepsilon(n/V)l$ , kur  $\varepsilon$ ,  $n$ ,  $V$  un  $l$  attiecīgi ir absorbcijas koeficients, gāzes daudzums molos, gāzes tilpums, un optiskā ceļa garums. Pieņemam, ka visi savienojumi gāzes maisījumā uzvedas kā ideālas gāzes.



Nepieciešamības gadījumā, izmantojiet dotās definīcijas

	Sākuma stāvoklī		Pēc līdzsvara	
	D	M	D	M
Parciālspeidiens	$P$	0	$p_D$	$p_M$
Daudzums molos	$n_0$	0	$n_D$	$n_M$
Tilpums	$V_0$		$V$	

**B.1** Pie  $\lambda_{B1}$  mērot absorbciju  $x$  ( $l = l_x$ ) virzienā, gāzes absorbcija bija  $A_{B1}$  gan sākumā, gan pēc līdzsvara iestāšanās. **Nosakiet** attiecību  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  pie  $\lambda_{B1}$ , kur  $\varepsilon_D$  un  $\varepsilon_M$  attiecīgi apzīmē D un M absorbcijas koeficientus. 6pt

**B.2** Pie  $\lambda_{B2}$  mērot absorbciju  $y$  virzienā, gāzes absorbcija bija  $A_{B2}$  gan sākumā ( $l = l_{y0}$ ), gan pēc līdzsvara iestāšanās ( $l = l_y$ ). **Nosakiet** attiecību  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  pie  $\lambda_{B2}$ . 6pt



LVA-3 C-3 A-1

**A3-1**  
Latvian (Latvia)

## Lamberta-Bēra likums?

### A daļa

**A.1** (10 pt)

(Turpinās nākamajā lapā)



LVA-3 C-3 A-2

# A3-2

Latvian (Latvia)

A.1 (cont.)

$\epsilon_{\text{HA}}/\epsilon_{\text{A}^-} =$  \_\_\_\_\_





LVA-3 C-3 A-3

**A3-3**  
Latvian (Latvia)

**B daļa**

**B.1** (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$  \_\_\_\_\_



LVA-3 C-3 A-4

**A3-4**  
Latvian (Latvia)

**B.2** (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$   
\_\_\_\_\_

LVA-3 C-4 C-1

**LVA-3 C-4 C**  
Daniils Kargins

**ICHO**  
**Problem 4**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Cinka redoks ķīmija

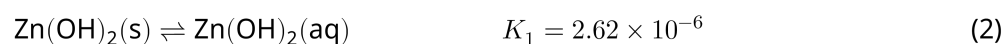
11 % no kopējā							
Jautājums	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Kopā
Punkti	6	5	4	3	5	9	<b>32</b>
Rezultāts							



Cinks ilgstoši ir bijis izmantots sakausējumos, piemēram, misiņa un tērauda materiālos. Cinku industriālajos notekūdeņos atdala, to izgulsnējot, lai attīrītu ūdeni. Izgulsnēto cinku pēc tam reducē un izmanto no jauna kā metālisko cinku.

### A daļa

Cinka hidroksīda  $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$  šķīšanas līdzsvari pie  $25\text{ }^\circ\text{C}$  un atbilstošās līdzsvara konstantes ir dotas 1.–4. vienādojumos.



Cinka šķīdību  $S$  (cinka koncentrāciju piesātinātā ūdens šķīdumā) apraksta 5. vienādojums.

$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

**A.1** Pēc 1.-4. vienādojumā aprakstītā līdzsvara iestāšanās, **aprēķiniet** pH reģionu, kurā  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$  ir lielākā starp  $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$  un  $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$ . 6pt

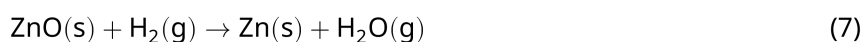
**A.2** Tika sagatavots un nofiltrēts  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  piesātināts ūdens šķīdums ar  $\text{pH} = 7.00$ . Filtrātam tika pievienots  $\text{NaOH}$  līdz  $\text{pH}$  kļuva 12.00. **Aprēķiniet** moldaļu procentos, kas izgulsnējas, palielinot  $\text{pH}$  no 7.00 līdz 12.00. Ignorējiet tilpuma un temperatūras izmaiņas. 5pt

## B daļa

Tālāk iegūtais cinka hidroksīds tika karsēts, lai iegūtu cinka oksīdu, kā to apraksta vienādojums, kas dots zemāk:

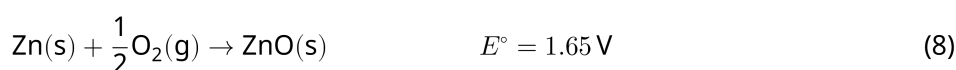


Cinka oksīdu reducēja uz metālisku cinku reakcijā ar ūdeņradi:



**B.1** Lai 7. reakcija notiktu pie nemainīga ūdeņraža spiediena 1 bar, ir nepieciešams samazināt parciālspliedienu ūdens tvaikam, kas rodas reakcijā. **Aprēķiniet** augšējo robežu ūdens tvaika parciālspliedienam, lai (7). reakcija varētu notikt pie  $300^\circ\text{C}$ . Šajā gadījumā Gibbsa veidošanās enerģijas cinka oksīdam un ūdens tvaikam pie  $300^\circ\text{C}$  un 1 bar visām gāzveida daļiņām attiecīgi ir  $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  un  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . 4pt

Metālisko cinku izmanto kā negatīvā elektroda (anoda) materiālu metāla-gaisa baterijām. Šis elektrods sastāv no  $\text{Zn}$  un  $\text{ZnO}$ . Tas izmanto šādu reakciju, lai radītu elektrību, izmantojot elektrodzinējspēku (e.m.f.), pie  $25^\circ\text{C}$  un 1 bar spiediena,  $E^\circ$ .



**B.2** Cinka-gaisa baterija tika izlādēta pie 20 mA 24 stundas. **Aprēķiniet** negatīvā elektroda (anoda) masas izmaiņu baterijā. 3pt



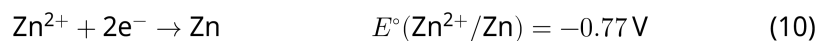
Fudzi

- B.3** Apskatām e.m.f. izmaiņu cinka-gaisa baterijai, atkarībā no apkārtējās vides. 5pt  
**Aprēķiniet** e.m.f. Fudzi virsotnē pie temperatūras un augstuma, kas attiecīgi ir  $-38^\circ\text{C}$  (Februārī) un 3776 m. Atmosfēras spiedienu apraksta:

$$P [\text{bar}] = 1.013 \times \left( 1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15} \right)^{5.257} \quad (9)$$

pie augstuma  $h$  [m] un temperatūras  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ]. Skābekļa molārā attiecība gaisā ir 21%. Gibbsa enerģijas izmaiņa 8. reakcijai ir  $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  pie  $-38^\circ\text{C}$  un 1 bar.

- B.4** **Aprēķiniet** Gibbsa enerģijas izmaiņu 6. reakcijai pie  $25^\circ\text{C}$ . Standarta reducēšanas potenciāli reakcijām, kas dotas 10. un 11. vienādojumā, attiecīgi ir  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  un  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  pie  $25^\circ\text{C}$  un 1 bar. 9pt





LVA-3 C-4 A-1

**A4-1**  
Latvian (Latvia)

## Cinka redoks ķīmija

### A daļa

**A.1** (6 pt)

< pH <



LVA-3 C-4 A-2

**A4-2**  
Latvian (Latvia)

**A.2** (5 pt)

\_\_\_\_\_ %





LVA-3 C-4 A-3

**A4-3**  
Latvian (Latvia)

**B daļa**

**B.1** (4 pt)

$p_{\text{H}_2\text{O}} =$  \_\_\_\_\_ bar

**B.2** (3 pt)

\_\_\_\_\_ g



LVA-3 C-4 A-4

**A4-4**  
Latvian (Latvia)

**B.3** (5 pt)

\_\_\_\_\_ v



LVA-3 C-4 A-5

**A4-5**  
Latvian (Latvia)

**B.4** (9 pt)

$\Delta G^\circ =$  \_\_\_\_\_  $\text{J mol}^{-1}$

LVA-3 C-5 C-1

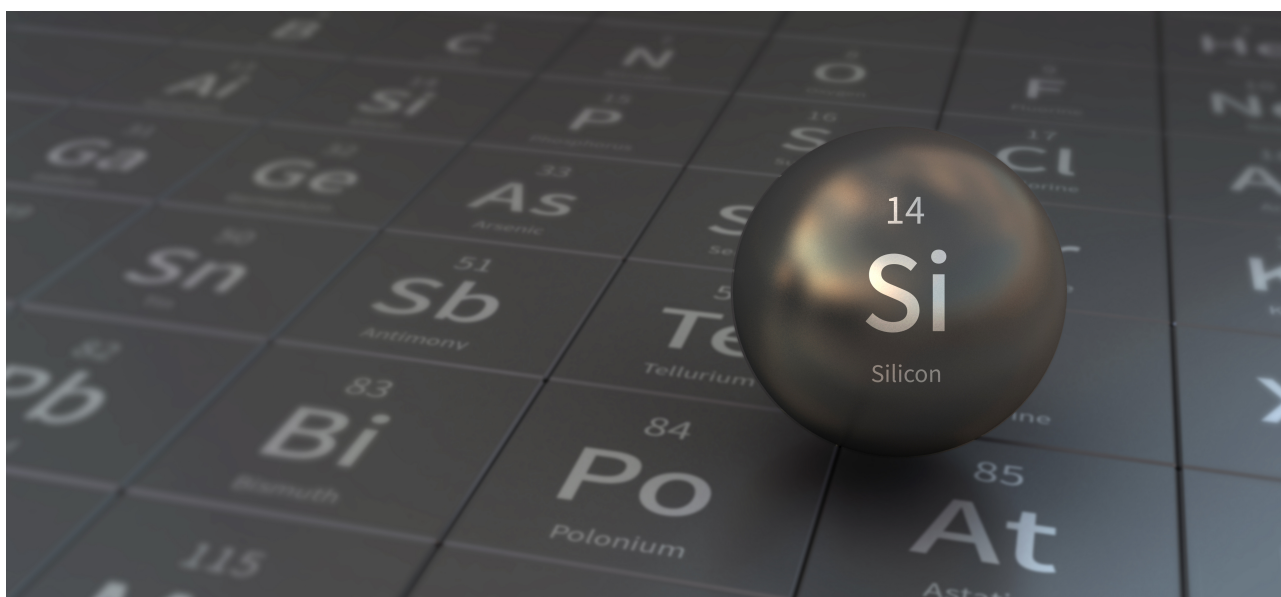
**LVA-3 C-5 C**  
Daniils Kargins

**IChO**  
**Problem 5**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Mistiskais silīcijs

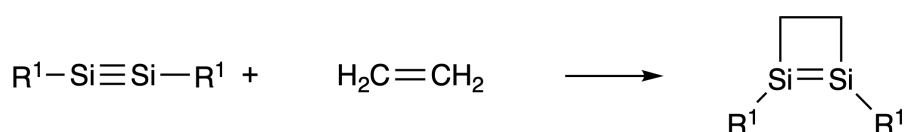
12 % no kopējā								
Jautājums	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Kopā
Punkti	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Rezultāts								



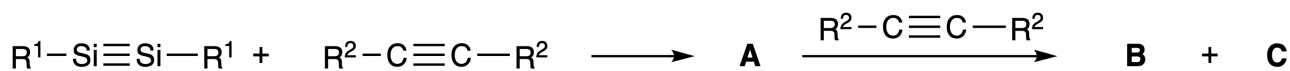
Lai gan silīcijs ir 14. grupas elements, līdzīgi kā ogleklis, to īpašības stipri atšķiras.

### A daļa

Atšķirībā no oglekļa-oglekļa trīskāršās saites, silīcija-silīcija trīskāršā saite savienojumos  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  (R: organisks aizvietotājs) ir ārkārtīgi reaģētspējīga. Tā, piemēram, reaģē ar etilēnu, veidojot ciklisku savienojumu, kas satur četrlocekļu ciklu.



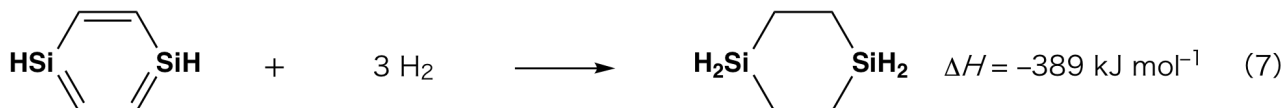
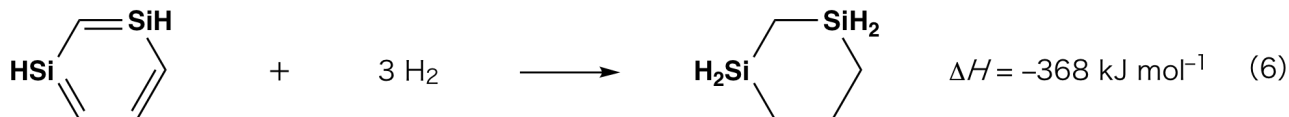
Kad  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  reaģē ar alkīnu ( $R^2-C \equiv C-R^2$ ), kā sākotnējais starpsavienojums vispirms veidojas četrlocekļu ciklu saturošais savienojums **A**. Tad vēl viena molekula  $R^2-C \equiv C-R^2$  spēj reaģēt ar **A** un veido izomērus **B** un **C**, abiem sastāvot no benzola-tipa cikliskas konjugētas struktūras, sauktas par "disilabenzoliem", kuri satur sešlocekļu ciklu un tiek aprakstīti kā  $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$ .



$^{13}C$  KMR analīze attiecīgo savienojumu sešlocekļu ciklu skeletam  $Si_2C_4$  uzrāda divus pīķus savienojumam **B** un vienu pīķi savienojumam **C**.

**A.1** Uzzīmē savienojumu **A**, **B** un **C** struktūras, izmantojot  $R^1$ ,  $R^2$ , Si un C, norādot tikai vienu no rezonanses formām. 9pt

**A.2** Aprēķini aromātiskuma stabilizācijas enerģiju (ASE) benzolam un savienojumam **C** (gadījumā, kad  $R^1 = R^2 = H$ ) kā pozitīvas vērtības, izmantojot zemāk norādītās entalpiju izmaiņas nepiesātinātu sistēmu hidrogenēšanas reakcijās (1. attēls). 7pt



1. attēls

Karsējot savienojuma **C** šķīdumu ksilolā, notiek izomerizācija un veidojas savienojumu **D** un **E** līdzsvarā esošs maisījums. Savienojumu molarā attiecība ir **D** : **E** = 1 : 40.0 pie 50.0 °C un **D** : **E** = 1 : 20.0 pie 120.0 °C.

**A.3** **Aprēķiniet**  $\Delta H$  pārvērtībai no **D** uz **E**. Pieņemiet, ka  $\Delta H$  nav atkarīgs no temperatūras. 6pt

Izomerizācija no **C** uz **D** un uz **E** norisinās caur  $\pi$ -saišu pārvēršanos uz  $\sigma$ -saitēm, turklāt bez jebkādu  $\sigma$ -saišu šķelšanas.  $^{13}\text{C}$  KMR analīze  $\text{Si}_2\text{C}_4$  skeletam savienojumā **D** uzrādīja vienu pīķi, savukārt savienojumā **E** - divus pīķus. Savienojuma **D** struktūrā nav trīslocekļu ciklu, savukārt savienojumā **E** ir divi trīslocekļu cikli, kuriem ir kopīga šķautne (edge).

**A.4** **Uzzīmē** savienojumu **D** un **E** struktūras, izmantojot  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , Si un C. 10pt

## B daļa

Silīcijs spēj veidot savienojumus ar augstu koordinācijas pakāpi (> četri aizvietotāji) ar elektronegatīviem elementiem, piemēram, fluoru. Metālu fluorīdi tiek izmantoti kā fluorēšanas reaģenti un līdzīgi arī augstas koordinācijas silīcija fluorīdi darbojas kā fluorēšanas reaģenti.

Tika veikta  $\text{CCl}_4$  fluorēšana, izmantojot  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  pēc zemāk norādītās shēmas.

•  **$\text{Na}_2\text{SiF}_6$  šķīduma standartizēšana :**

• Pagatavošana

Ūdens šķīdums **F** : 0.855 g  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $188.053 \text{ g mol}^{-1}$ ) izšķīdināja ūdenī (kopējais tilpums: 200 mL).

Ūdens šķīdums **G** : 6.86 g  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $568.424 \text{ g mol}^{-1}$ ) izšķīdināja ūdenī (kopējais tilpums: 200 mL).

• Procedūra

Šķīduma **F** (50.0 mL) izgulsnēšanas titrēšana, pa pilienam pievienojot šķīdumu **G** indikatora ksilenola oranžā klātbūtnē, kurš koordinējas ar  $\text{Ce}^{3+}$ . Pēc 18.8 mL šķīduma **G** pievienošanas, šķīduma krāsa mainās no dzeltenas uz purpursarkanu (magenta). Izveidojušās nogulsnes ir binārs savienojums, kas satur  $\text{Ce}^{3+}$  un vienīgais izveidojušais silīcija savienojums ir  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

**B.1** **Uzraksti** reakcijas vienādojumu starp  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  un  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . 5pt

•  **$\text{CCl}_4$  reakcija ar  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :**

(Vielas zudumus, piemēram, iztvaikošanu neņem vērā nākošajos aprēķinos)

$\text{Na}_2\text{SiF}_6(x \text{ [g]})$  pievienoja  $\text{CCl}_4$  (500.0 g) un karsēja 300 °C noslēgtā spiedienā izturīgā ampulā. Neizreaģējušo  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  un radušos  $\text{NaCl}$  atdalīja ar filtrāciju. Filtrātu atšķaidīja ar  $\text{CCl}_4$  līdz kopējam tilpumam 1.00 L (šķīdums **H**).  $^{29}\text{Si}$  un  $^{19}\text{F}$  KMR spektri šķīdumam **H** uzrādīja  $\text{SiF}_4$  kā vienīgo silīciju saturošo savienojumu.  $^{19}\text{F}$  KMR spektrā papildus  $\text{SiF}_4$  tika novēroti arī signāli, kas atbilst  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  un  $\text{CF}_4$  (1. tabula). Integrāļu attiecības  $^{19}\text{F}$  KMR spektros ir proporcionālas fluora kodolu skaitam.

1. tabula

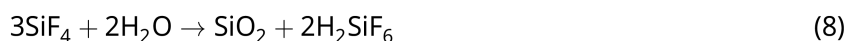
$^{19}\text{F}$ KMR dati	$\text{CFCl}_3$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{CF}_4$
Integrāļu attiecība	45.0	65.0	18.0	2.0



LVA-3 C-5 Q-4

**Q5-4**  
Latvian (Latvia)

$\text{SiF}_4$  tiek hidrolizēts un veido  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  kā norādīts 8. vienādojumā:



Šķīdumu **H** (10 mL) pievienoja ūdenim pārākumā un notika pilnīga  $\text{SiF}_4$  hidrolīze. Pēc atdalīšanas, hidrolīzes laikā izveidotais  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  tika neutralizēts un pilnīgi pārveidots par  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (ūdens šķīdums **J**).

Neizreaģējušā  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  un  $\text{NaCl}$  nogulsnes, kuras tika atdalītas ar filtrāciju sākotnējā solī (ar apakšsvītru), pilnīgi izšķīdināja ūdenī, veidojot ūdens šķīdumu (šķīdums **K**; 10.0 L).

Tad veica papildus izgulsnēšanas titrēšanas, izmantojot šķīdumu **G**, un titrēšanas beigu punkti ar **G** bija šādi:

·Šķīdumam **J** (visam daudzumam): 61.6 mL.

·100 mL šķīduma **K**: 44.4 mL.

Jāpiemin, ka klātesošajiem  $\text{NaCl}$  vai  $\text{SiO}_2$  nav nekāda efekta uz izgulsnēšanas titrēšanu.

<b>B.2</b>	<b>Aprēķini</b> $\text{NaCl}$ masu, kas izveidojās ampulā (informācija pasvītrotā), un <b>aprēķini</b> masu ( $x$ [g]) $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , kuru izmantoja kā izejvielu.	15pt
------------	---	------

<b>B.3</b>	77.8% izmantotās izejvielas $\text{CCl}_4$ neizreaģēja. <b>Aprēķini</b> masu $\text{CF}_3\text{Cl}$ , kas izveidojās.	8pt
------------	---	-----





LVA-3 C-5 A-1

**A5-1**  
Latvian (Latvia)

## Mistiskais silīcijs

### A daļa

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (7 pt)

$C_6H_6$  :

$\text{kJ mol}^{-1}$ , **C** :

$\text{kJ mol}^{-1}$



LVA-3 C-5 A-2

**A5-2**  
Latvian (Latvia)

**A.3** (6 pt)

$\Delta H =$  \_\_\_\_\_  $\text{kJ mol}^{-1}$

**A.4** (10 pt)

**D** (5 pt)

**E** (5 pt)



LVA-3 C-5 A-3

**A5-3**  
Latvian (Latvia)

**B daļa**

**B.1** (5 pt)

---

**B.2** (15 pt)

(Turpinās nākamajā lapā)



LVA-3 C-5 A-4

**A5-4**  
Latvian (Latvia)

**B.2 (cont.)**

NaCl : \_\_\_\_\_ g, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> : \_\_\_\_\_ g



LVA-3 C-5 A-5

**A5-5**  
Latvian (Latvia)

**B.3** (8 pt)

$\text{CF}_3\text{Cl}$  : \_\_\_\_\_ g

LVA-3 C-6 C-1

**LVA-3 C-6 C**  
Daniils Kargins

**ICHO**  
**Problem 6**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Pārejas metālu cietvielu ķīmija

13 % no kopējā											
Jautājums	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	Kopā
Punkti	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	<b>45</b>
Rezultāts											



Sakuradžimas vulkāns

### A daļa

Japāna ir valsts ar vienu no vislielāko skaitu vulkānu pasaulē. Kad silikātu minerāli kristalizējas no magmas, daļa pārejas metālu jonu ( $M^{n+}$ ), kas atrodas magmā, tiek iekļauti silikātu minerālos.  $M^{n+}$ , ko apskatīsim šajā uzdevumā, ir koordinēti ar oksidjoniem ( $O^{2-}$ ) un tie ieņem četrkoordinētu tetraedrisku ( $T_d$ ) ģeometriju magmā, un seškoordinētu oktaedrisku ( $O_h$ ) ģeometriju silikāta minerālos, abos gadījumos novērojama augsta spina konfigurācija. Koeficientu, kas apraksta sadalījumu  $M^{n+}$  starp silikāta minerāliem un magmu  $D$  var izteikt kā:

$$D = \frac{[M]_s}{[M]_l}$$

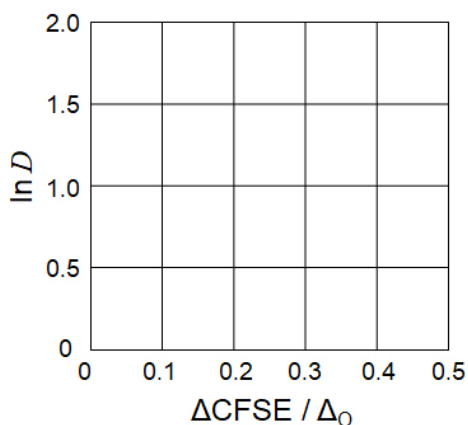
kur  $[M]_s$  un  $[M]_l$  attiecīgi ir  $M^{n+}$  koncentrācijas silikāta minerālos un magmā. Tabula, kas dota zemāk, norāda  $D$  vērtības  $Cr^{2+}$  un  $Mn^{2+}$  kā piemērus.

	$Cr^{2+}$	$Mn^{2+}$
$D$	7.2	1.1

Apzīmējam ar  $\Delta_O$  un  $CFSE^O$  attiecīgi d-orbitāļu enerģijas starpību  $M^{n+}$ , un kristālu lauka stabilizācijas enerģiju  $O_h$  laukā. Apzīmējam ar  $\Delta_T$  un  $CFSE^T$  šos lielumus  $T_d$  laukā.

- A.1** Aprēķiniet  $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ , izsakot to ar  $\Delta_O$  joniem  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , un  $Co^{2+}$ ; pieņemiet  $\Delta_T = 4/9\Delta_O$ . 6pt

- A.2** Uzzīmējot  $\ln D$  pret  $\Delta CFSE / \Delta_O$  zemāk dotajā koordinātu sistēmā, iegūstam lineāru sakarību. Nosakiet  $D$  vērtību  $Co^{2+}$ . 3pt



Metālu oksīdi MO (M: Ca, Ti, V, Mn, vai Co) kristalizējas akmenssāls struktūrā, kur  $M^{n+}$  ieņem  $O_h$  ģeometriju ar augsta spina elektronu konfigurāciju. Kristālrežģa entalpiju šajos oksīdos lielākoties nosaka Kulona mijiedarbības, kas atkarīgas no jonu rādiusa un lādiņa, kā arī daļēji no  $CFSE M^{n+} O_h$  laukā.

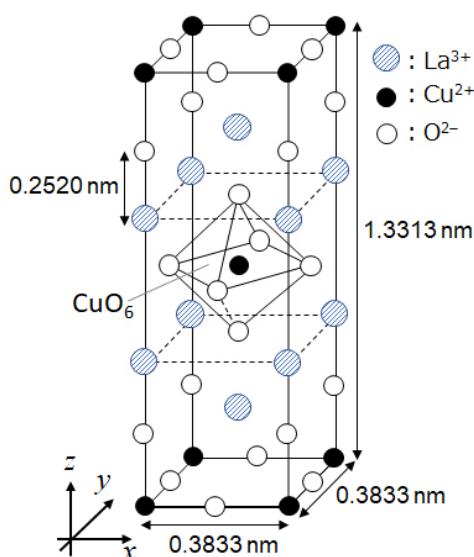
- A.3** Izvēlieties atbilstošo kristālrežģa entalpiju [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] komplektu no iespējamajiem (a) līdz (f). 3pt

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878



## B daļa

Jaukts oksīds **A**, kurš satur  $\text{La}^{3+}$  un  $\text{Cu}^{2+}$ , kristalizējas tetragonālā elementāršūnā, kā parādīts 1. attēlā. Apskatot  $[\text{CuO}_6]$  oktaedru, Cu–O garums z-ass ( $l_z$ ) virzienā ir garāks, salīdzinot ar garumu x-axis ( $l_x$ ), un tādējādi  $[\text{CuO}_6]$  ir deformēts no parastas  $O_h$  ģeometrijas. Šī deformācija novērš  $e_g$  orbitāļu ( $d_{x^2-y^2}$  and  $d_{z^2}$ ) deģenerāciju.



1. attēls

**A** var tikt sintezēts termālā sadalīšanā (pirolīzē), izmantojot vielu **B**, kura tiek veidota, sajaucot metālu hlorīdus atšķaidītā amonjaka ūdens šķīdumā, kurš satur kvadrātskābi  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ , t.i., diskābi. Pirolizējot **B** sausā gaisā, novērojams 29.1% masas zudums līdz 200 °C, kristalizācijas ūdens pazušanas dēļ, tālāk karsējot līdz 700 °C novērojams papildus masas zudums  $\text{CO}_2$  izdalīšanās dēļ. Kopējais masas zudums, veidojoties **A** no **B**, ir 63.6%. Jāatzīmē, ka pirolīzes reakcijā izdalās tikai ūdens un  $\text{CO}_2$ .

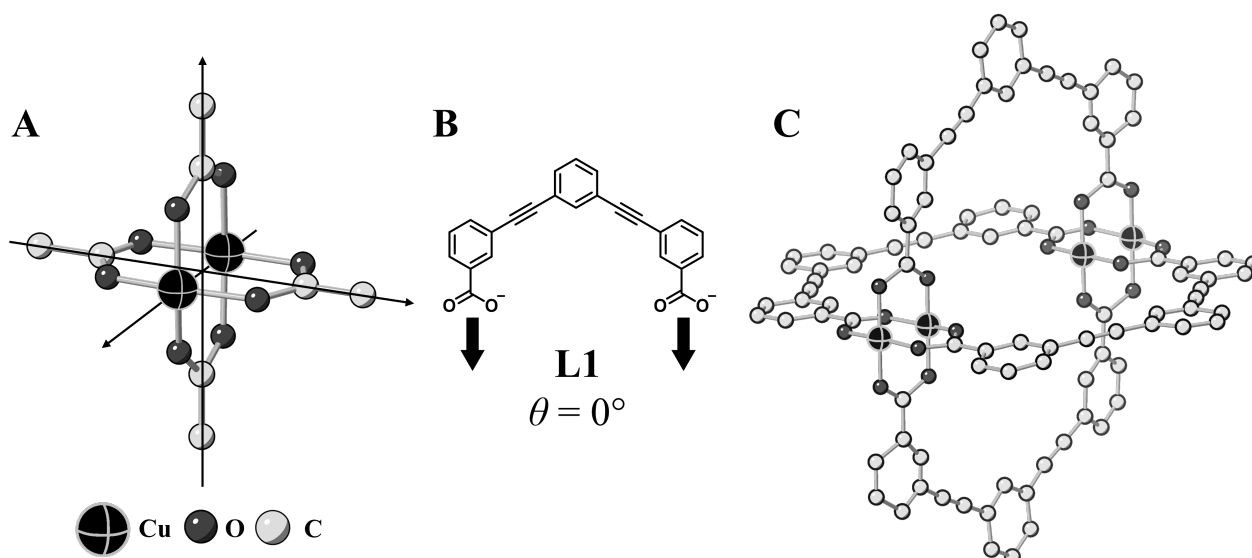
<b>B.1</b>	<b>Uzrakstiet A un B ķīmiskās formulas.</b>	6pt
<b>B.2</b>	<b>Aprēķiniet <math>l_x</math> un <math>l_z</math>, izmantojot 1. attēlu.</b>	4pt
<b>B.3</b>	Apskatot $\text{Cu}^{2+}$ deformētajā $[\text{CuO}_6]$ oktaedrā savienojumā <b>A</b> 1. attēlā, <b>uzrakstiet</b> nosaukumus šķeltajām $e_g$ orbitālēm ( $d_{x^2-y^2}$ un $d_{z^2}$ ) pie (i) un (ii), un <b>uzzīmējiet</b> elektronu konfigurāciju punktotajā kastē jūsu atbilžu lapā.	4pt

**A** ir elektriskais izolators. Kad viens  $\text{La}^{3+}$  tiek aizvietots ar vienu  $\text{Sr}^{2+}$ , kristāla režģī veidojas caurums, kas var vadīt elektrību. Tādējādi,  $\text{Sr}^{2+}$ -dopēts **A** ir supravadītājs zem 38 K. **A** aizvietošanas reakcijā tika radīti  $2.05 \times 10^{27}$  caurumi  $\text{m}^{-3}$ .

**B.4** **Aprēķiniet** procentuālo daļu  $\text{Sr}^{2+}$ , kas aizvietoja  $\text{La}^{3+}$ , apskatot molu attiecību 4pt aizvietošanas reakcijā. Nemiet vērā, ka jonu valences un kristāla struktūra netiek izmainīta aizvietošanās reakcijā.

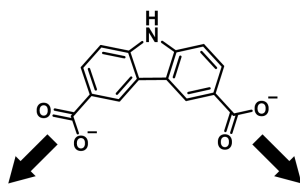
## C daļa

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  sastāv no četriem  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , kas ir koordinējušies ar diviem  $\text{Cu}^{2+}$  (2A. attēls).  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  ir augsta simetrijas pakāpe, kur divas ass iet cauri oglekļa atomiem četros  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  un ass, kas iet cauri diviem  $\text{Cu}^{2+}$ , visas ass ir novietotas ortogonāli, viena pret otru. Ja  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  vietā izmantojam dikarboksilāta ligandu, veidojas tā sauktais "būra komplekss" (*cage complex*). Šis būra komplekss  $\text{Cu}_4(\mathbf{L1})_4$  sastāv no planāra dikarboksilāta **L1** (2B. attēls) un  $\text{Cu}^{2+}$  (2C. attēls). Leņķis  $\theta$  starp koordinācijas virzieniem divos karboksilātos, norādīts ar bultiņām 2B. attēlā, nosaka būra kompleksa struktūru. **L1** gadījumā,  $\theta$  ir  $0^\circ$ . Nemiet vērā, ka 2. attēlā netiek parādīti ūdeņraža atomi.



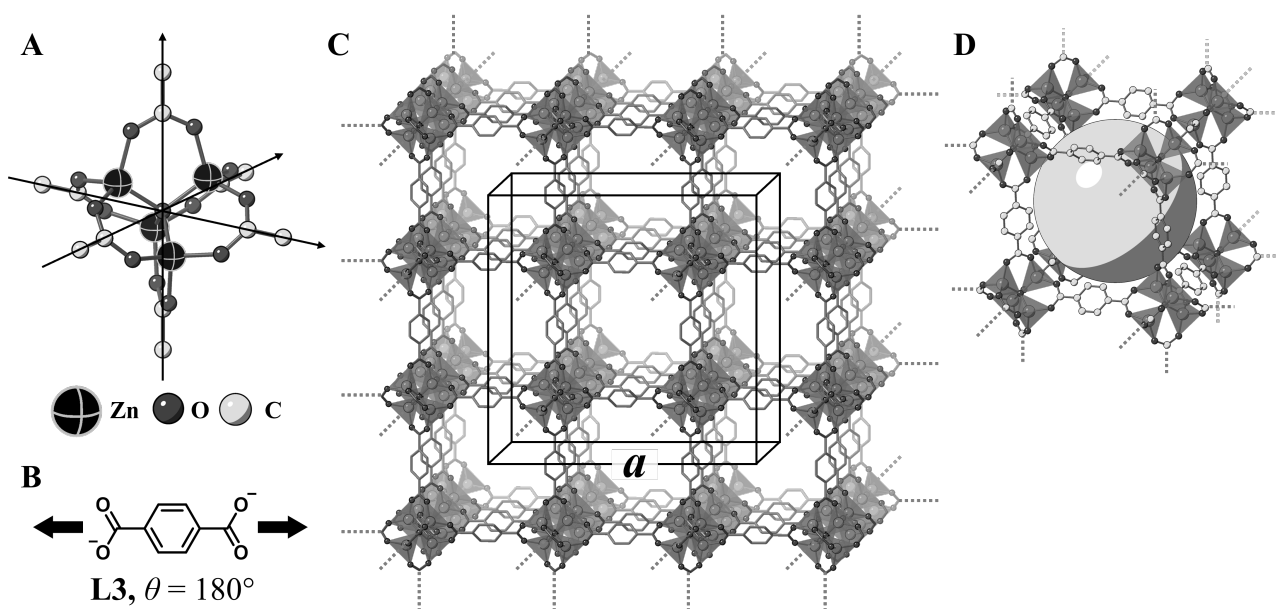
2. attēls

- C.1  $\theta$  planāram dikarboksilātam **L2**, parādītam zemāk, ir  $90^\circ$ . Apzīmējam sastāvu būra kompleksam, kas veidojas no **L2** un  $\text{Cu}^{2+}$  kā  $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$ , **norādiet** mazāko  $n$  un  $m$  kombināciju, izmantojot veselus skaitļus. Pieņemiet, ka tikai  $\text{CO}_2^-$  grupas no **L2** var veidot koordinācijas saiti ar  $\text{Cu}^{2+}$  joniem. 5pt



**L2**  
 $\theta = 90^\circ$

Cinka komplekss,  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ , satur četrus tetraedriskus  $\text{Zn}^{2+}$ , sešus  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , un vienu  $\text{O}^{2-}$  (3A. attēls). Apskatot  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ ,  $\text{O}^{2-}$  atrodas koordinātu sākumpunktā, un trīs asis iet cauri oglekļa atomiem  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  un ir novietotas ortogonāli viena pret otru. Kad *p*-benzoldikarboksilāts (3B. attēls, **L3**,  $\theta = 180^\circ$ ) tika izmantots  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  vietā,  $\text{Zn}^{2+}$  atomu kopas (cluster) sasaistas viena ar otru, veidojot kristālisks cietvielu (**X**), ko sauc par "poraino koordinācijas polimēru" (*porous coordination polymer*) (3C. attēls). Vielas **X** sastāvs ir  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$ , un tam ir kubiska kristāla struktūra ar nanoizmēra porām. Viens no porām tiek parādīts 3D. attēlā, un katra tetraedriska  $\text{Zn}^{2+}$  atomu kopa ir attēlota ar tumši pelēku daudzskaldni 3C. un 3D. attēlos. Ņemiet vērā, ka 3. attēlā netiek parādīti ūdeņraža atomi.



3. attēls

**C.2** **X** ir kubiska elementāršūna ar malas garumu  $a$  (3C. attēls) un blīvumu  $0.592 \text{ g cm}^{-3}$ . **Aprēķiniet**  $a$  izteiktu [cm]. 5pt

**C.3** **X** satur ievērojamu daudzumu poru, un  $1 \text{ g X}$  var saturēt  $3.0 \times 10^2 \text{ mL CO}_2$  gāzes pie  $1 \text{ bar}$  and  $25^\circ \text{C}$ . **Aprēķiniet** vidējo  $\text{CO}_2$  molekulu skaitu porā. 5pt



LVA-3 C-6 A-1

**A6-1**  
Latvian (Latvia)

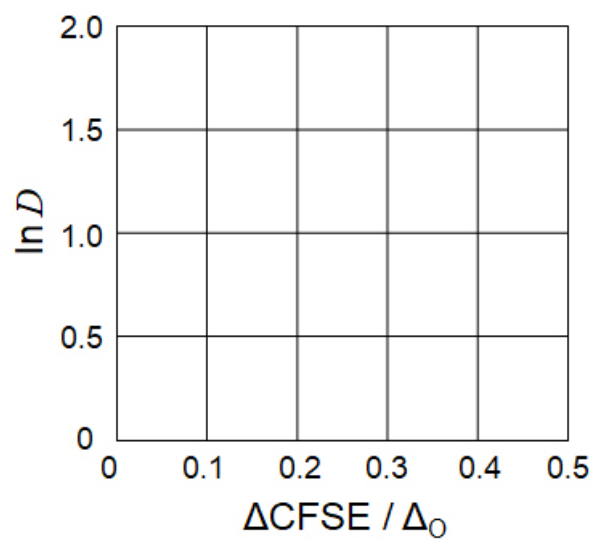
## Pārejas metālu cietvielu ķīmija

### A daļa

**A.1** (6 pt)

$\text{Cr}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_o$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_o$ ,  $\text{Co}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_o$

**A.2** (3 pt)



$D$ : \_\_\_\_\_

**A.3** (3 pt)

\_\_\_\_\_



LVA-3 C-6 A-3

**A6-3**  
Latvian (Latvia)

**B daļa**

**B.1** (6 pt)

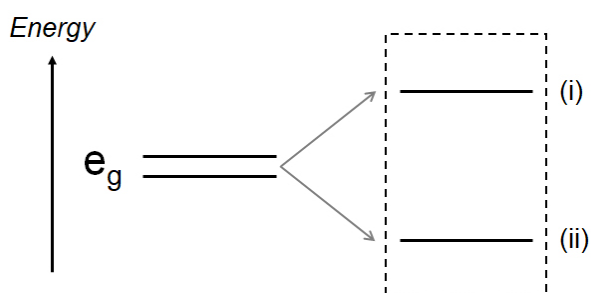
A: \_\_\_\_\_, B: \_\_\_\_\_

**B.2** (4 pt)

$l_x =$  \_\_\_\_\_ nm,  $l_z =$  \_\_\_\_\_ nm

**B.3** (4 pt)

(i) : \_\_\_\_\_ , (ii) : \_\_\_\_\_



**B.4** (4 pt)

\_\_\_\_\_ %





LVA-3 C-6 A-5

**A6-5**  
Latvian (Latvia)

**C daļa**

**C.1** (5 pt)

$n =$  \_\_\_\_\_,  $m =$  \_\_\_\_\_

**C.2** (5 pt)

$a =$  \_\_\_\_\_ cm



LVA-3 C-6 A-6

**A6-6**  
Latvian (Latvia)

**C.3** (5 pt)

---

LVA-3 C-7 C-1

**LVA-3 C-7 C**  
Daniils Kargins

**ICHO**  
**Problem 7**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Spēles ar ne-benzenoīdu aromātiskumu

13 % no kopējā					
Jautājums	A.1	A.2	A.3	B.1	Kopā
Punkti	5	2	19	10	<b>36</b>
Rezultāts					

Profesors Nozoe (1902–1996) bija pirmais, kurš pētīja ne-benzenoīdu aromātiskos savienojumus, kuri mūsdienu organiskajā ķīmijā ir plaši pazīstami.



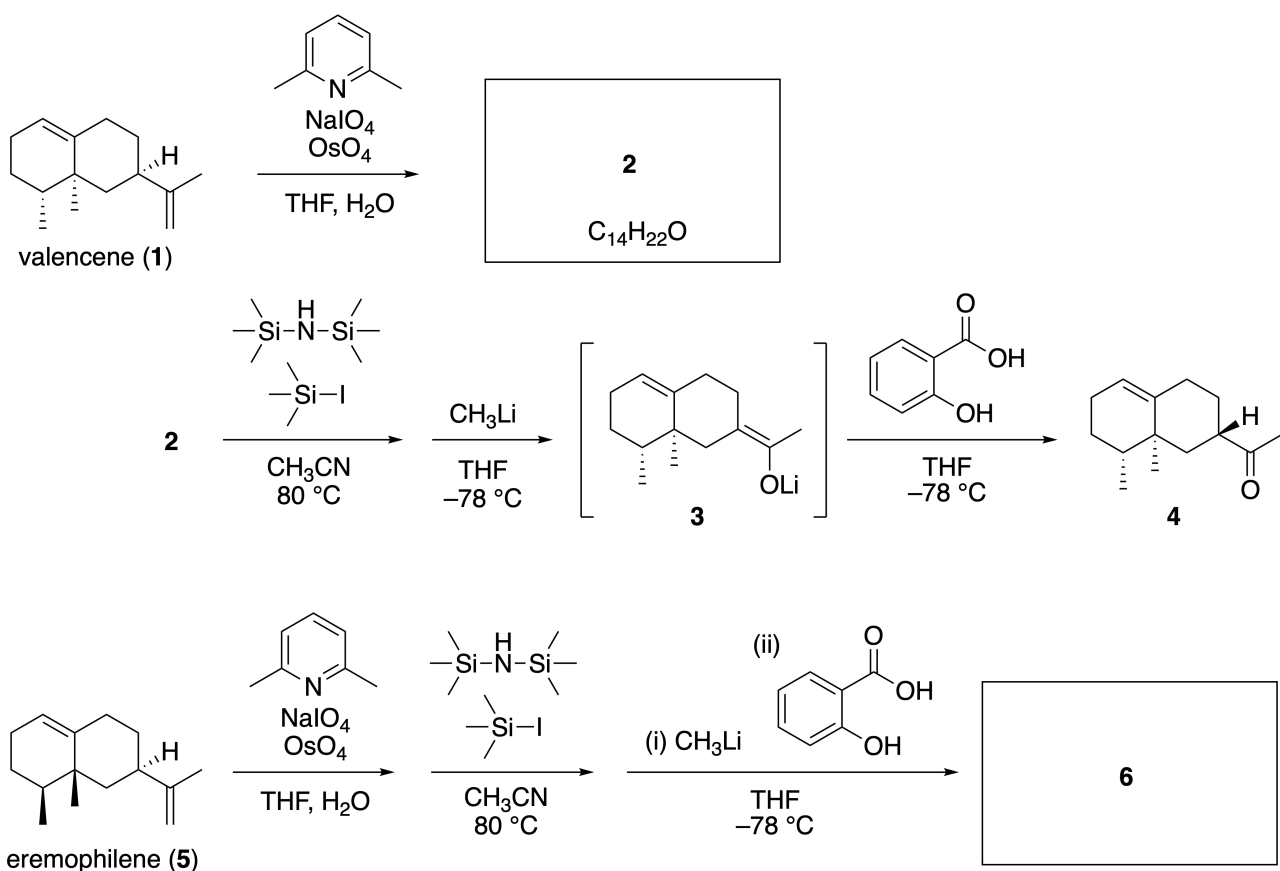
Foto īpašnieks: Tohoku Universitāte

### A daļa

Linearifolians ir dabasviela ar unikālu struktūru, kuru izolēja no *Inula linariifolia*. Sākot no valancēna (valencene) (**1**), vienā solī iegūst savienojumu **2**, kuru trīs soļu pārvērtībā caur savienojumu **3** pārveido par ketonu **4**. Eremofilēns (eremophilene) (**5**) tiek pārveidots par **6**, izmantojot to pašu četru soļu pārvērtību.



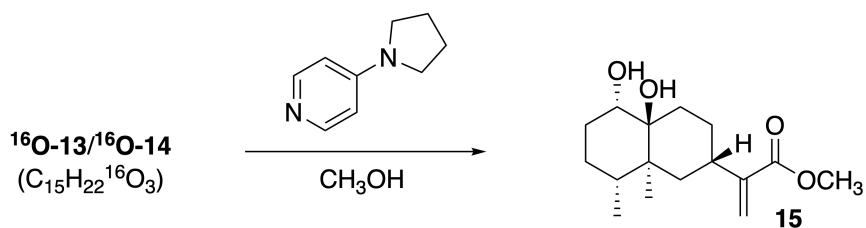
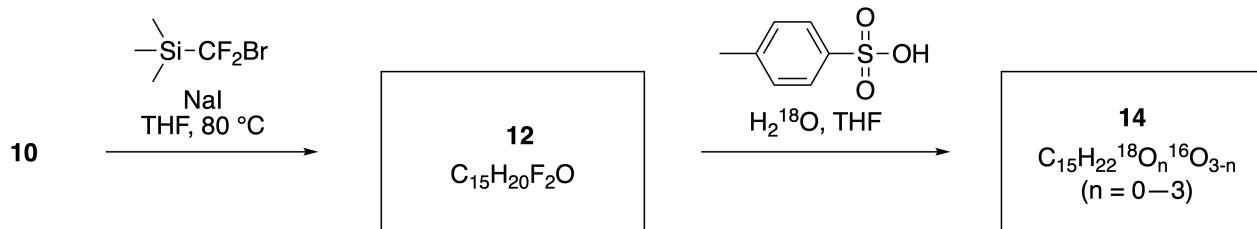
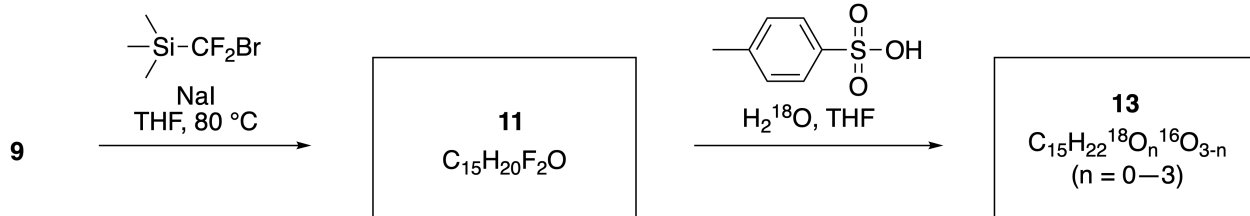
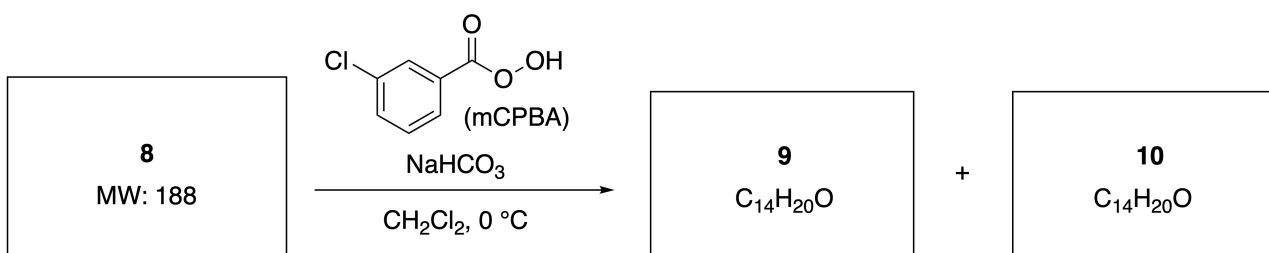
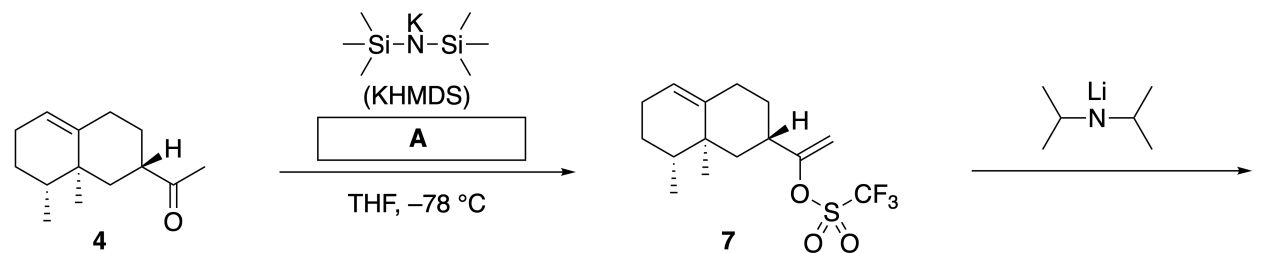
*Inula linariifolia*



**A.1** Uzzīmē savienojumu **2** un **6** struktūras, skaidri norādot stereoķīmiju, kur nepieciešams. 5pt

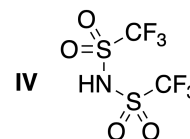
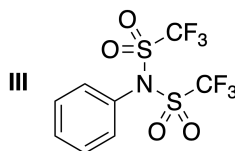
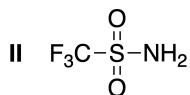
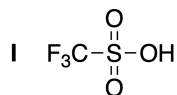
Tad ketonu **4** pārveido par esteri **15**. Savienojumā **8** (molmasa: 188) visi stereocentri ir tādi paši kā savienojumā **7**. Savienojumiem **9** un **10** ir pieci stereocentri un tie nesatur oglekļa-oglekļa dubultsaites.

Pieņemiet, ka  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  tiek izmantots  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  vietā  $^{18}\text{O}$ -iezīmēto-linearifolianonu **13** un **14** sintēzēs no **11** un **12** attiecīgi. Savienojumi **13** un **14** ir  $^{18}\text{O}$ -iezīmētie izotopomēri. Neņemot vērā izotopu iezīmēšanu, gan **13**, gan **14** veido produktu **15** ar identisku stereoķīmiju.



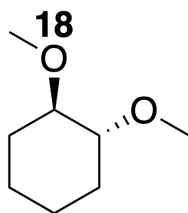
**A.2** Izvēlies piemērotāko struktūru savienojumam **A**.

2pt



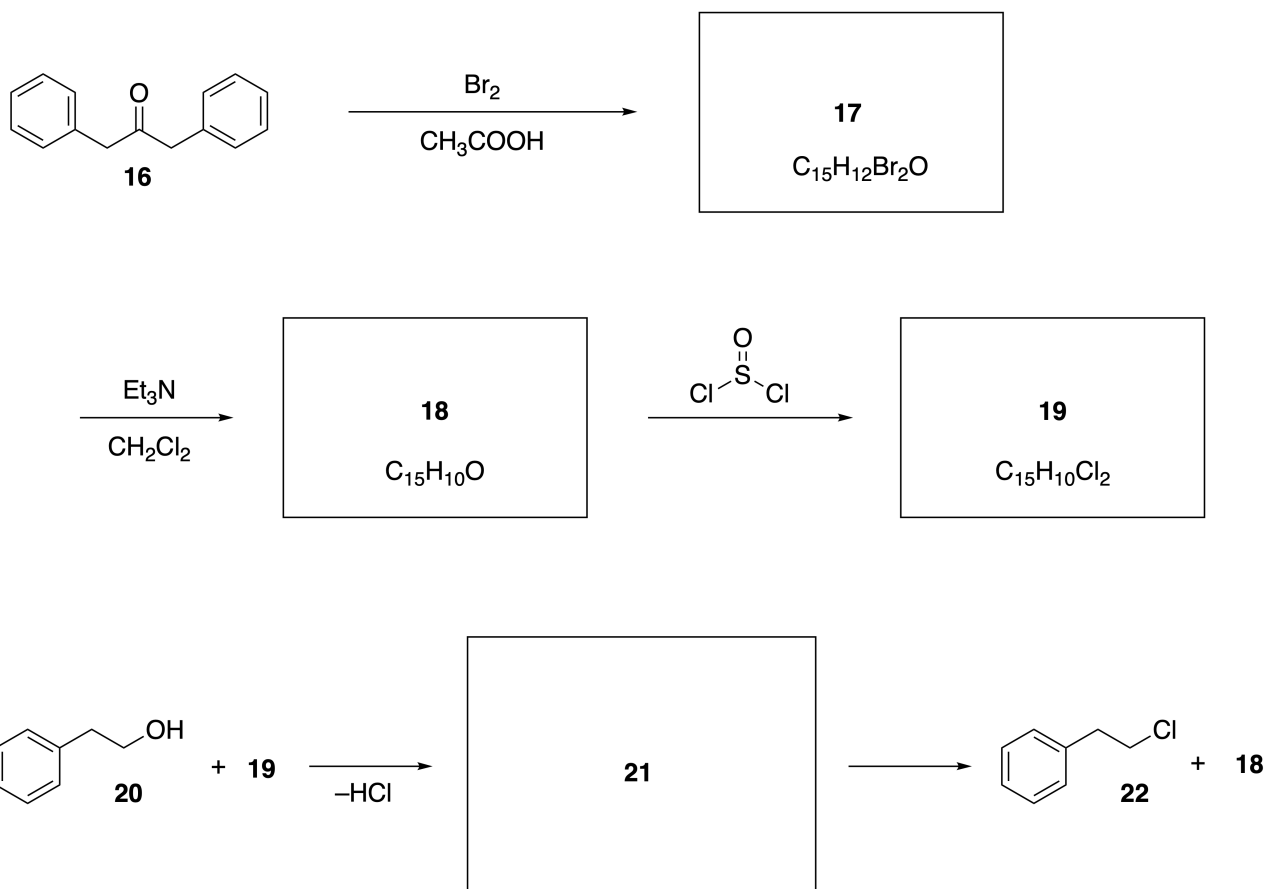
**A.3** Uzzīmē savienojumu **8-14** struktūras un skaidri norādi stereoķīmiju, kur nepieciešams. Tāpat, norādi ieviestos  $^{18}\text{O}$  atomus savienojumiem **13** un **14** kā parādīts piemērā zemāk.

19pt



## B daļa

Savienojumu **19** iegūst pēc norādītās shēmas zemāk. Saistībā ar ne-benzenoīdu aromātiskumu, savienojumu **19** var izmantot kā spirtu aktivētāju, un savienojumu **20** pārvērta par savienojumu **22** caur jonu-pāra starpsavienojumu **21**. Lai gan savienojuma **21** veidošanos novēro ar KMR, **21** pamazām sadalās, veidojot **18** un **22**.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) **20**:  $\delta$  7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)

**21**:  $\delta$  8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

**B.1** Uzzīmē savienojumu **17–19** un **21** struktūras. Stereokīmijas norādīšana nav nepieciešama. 10pt





LVA-3 C-7 A-1

**A7-1**  
Latvian (Latvia)

## Spēles ar ne-benzenoīdu aromātiskumu

### A daļa

**A.1** (5 pt)

**2** (2 pt)

**6** (3 pt)

**A.2** (2 pt)

**A.3** (19 pt)

**8** (3 pt)



**9** (2 pt)

**10** (2 pt)



**11** (2 pt)

**12** (2 pt)



**13** (4 pt)

**14** (4 pt)



LVA-3 C-7 A-3

**A7-3**  
Latvian (Latvia)

**B daļa**

**B.1** (10 pt)

**17** (2 pt)

**18** (2 pt)

**19** (3 pt)

**21** (3 pt)

LVA-3 C-8 C-1

**LVA-3 C-8 C**  
Daniils Kargins

**ICHO**  
**Problem 8**  
**Cover sheet**

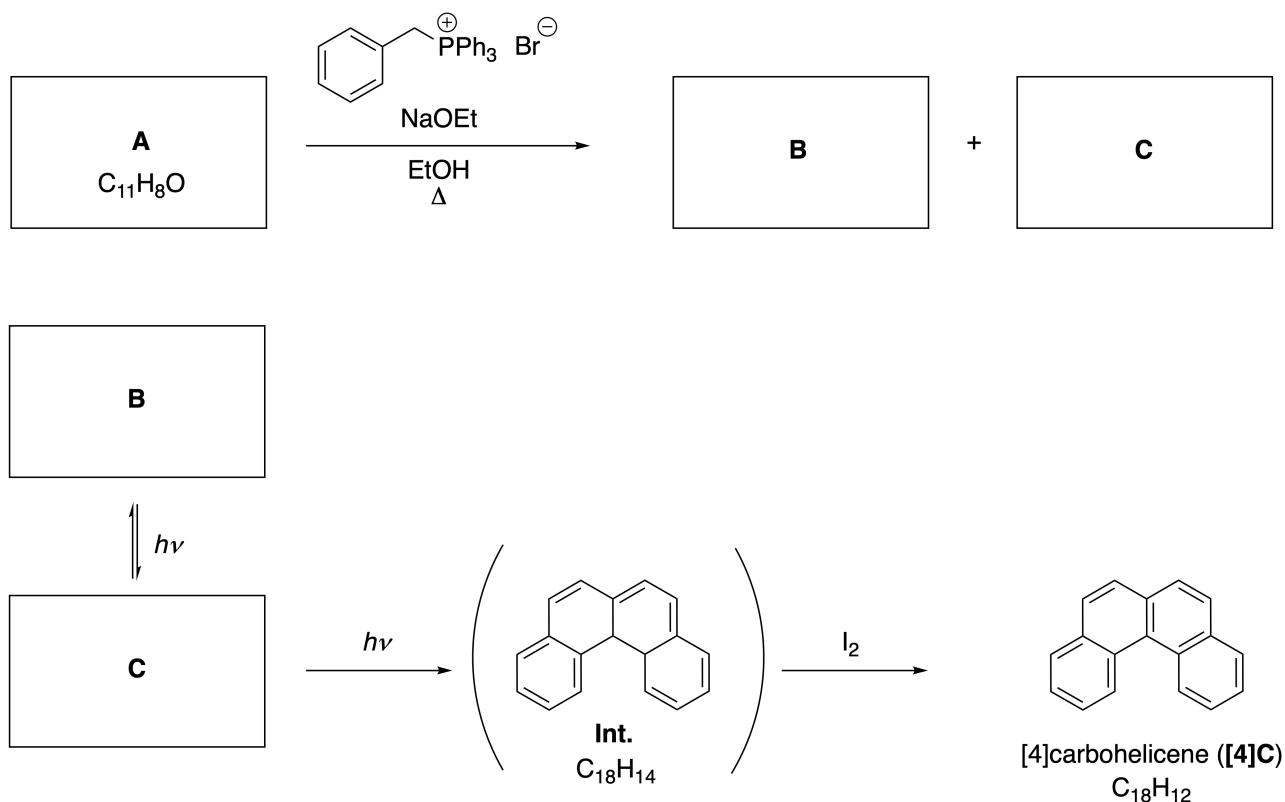
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Dinamiskas organiskas molekulas un to hirālītāte

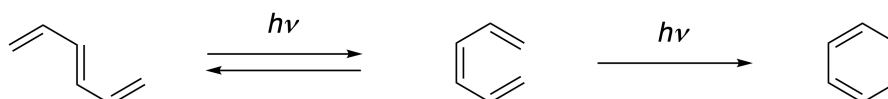
11 % no kopējā						
Jautājums	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Kopā
Punkti	9	3	7	3	4	<b>26</b>
Rezultāts						

### A daļa

Policikliskus aromātiskus ogļūdeņražus ar secīgiem orto-savienojumiem sauc par [n]karbohelicēniem (šeit, n norāda uz sešlocekļu ciklu skaitu) (skatīt zemāk). [4]Karbohelicēns (**[4]C**) tiek pagatavots pēc zemāk parādītās shēmas, izmantojot fotoreakciju, ar starpsavienojuma (**Int.**) veidošanos, kas tiek strauji oksidēts ar jodu.



Fotoreakcija notiek līdzīgā veidā kā norādīts piemērā zemāk.

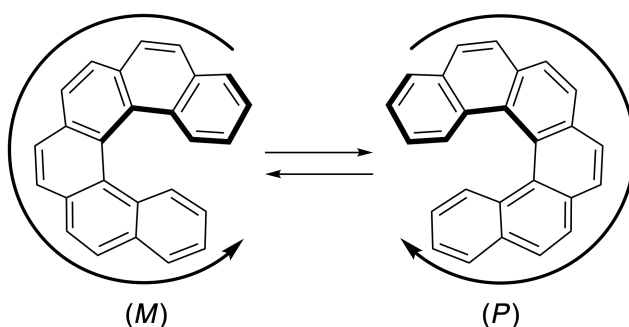


**Piezīme: 8. uzdevuma ietvaros, lūdzu, atbildēs zīmējiet vienkāršās un dubultās saites pamīšus kā norādīts piemēros ar karbohelicēniem. Neizmantojiet aplīšus konjugētu  $\pi$  sistēmu zīmēšanai.**

**A.1** Uzzīmējiet savienojumu **A-C** struktūras. Stereoizomēriem jābūt skaidri norādītiem. 9pt

**A.2** Mēģinājumi sintezēt [5]karbohelicēnu no tā paša fosfonija sāls un piemērotas izejvielas rezultējās ar [5]karbohelicēna iegūšanu ļoti mazā apmērā, tā vietā iegūstot savienojumu **D**, kura molekulārā masa bija par 2 Da mazāka kā [5]karbohelicēnam.  $^1\text{H}$  KMR spektra ķīmiskās nobīdes savienojumam **D** ir norādītas zemāk. Uzzīmējiet savienojuma **D** struktūru.  
[**D** ( $\delta$ , m.d.  $\text{CS}_2$ , ist.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)] 3pt

[5]- un lielākiem [n]karbohelicēniem piemīt spirāles hiralitāte un pārvērtība no viena helicēna enantiomēra uz otru istabas temperatūrā ir izteikti lēna. [n]Karbohelicēnu hiralitāte tiek noteikta ar (*M*) vai (*P*) kā parādīts attēlā zemāk.



[n]Karbohelicēni ar n lielāku kā 4 var tikt sadalīti enantiomēros, izmantojot hirālu kolonnu hromatogrāfiju, kuru attīstīja profesors Yoshio Okamoto.

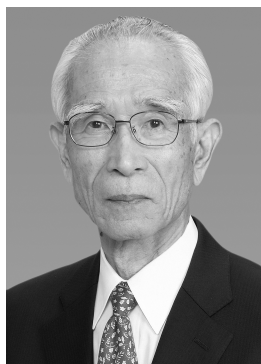
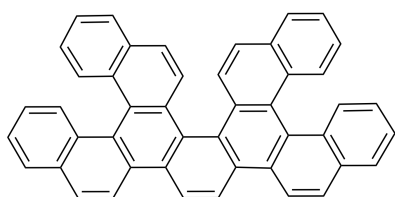
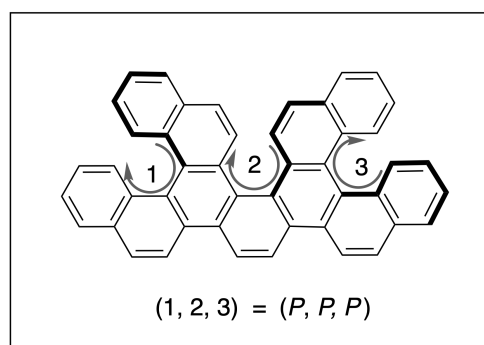


Foto īpašnieks: Japānas Balvas Fonds (The Japan Prize Foundation)

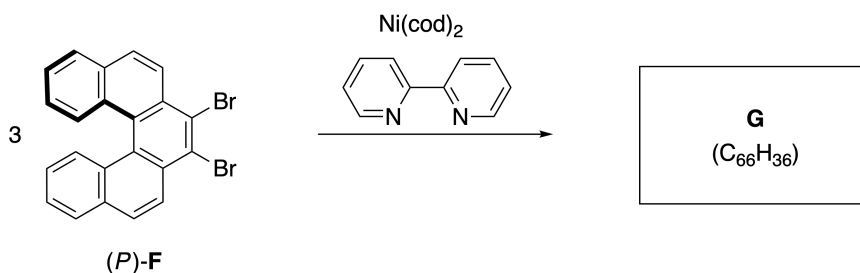
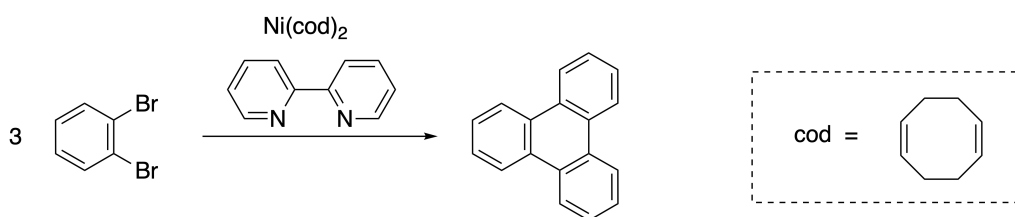
Vairākkārtēji helicēni ir molekulas, kuras satur divas vai vairāk helicēna-tipa struktūras. Apskatot spirāles hirālītāti, vairākkārtēju helicēnu struktūrā iespējami vairāki stereoizomēri. Piemēram, savienojums **E** satur trīs [5]karbohelicēna-tipa fragmentus vienā molekulā. Viens no stereoizomēriem, apzīmēts kā (*P, P, P*), ir parādīts zemāk.



**E**

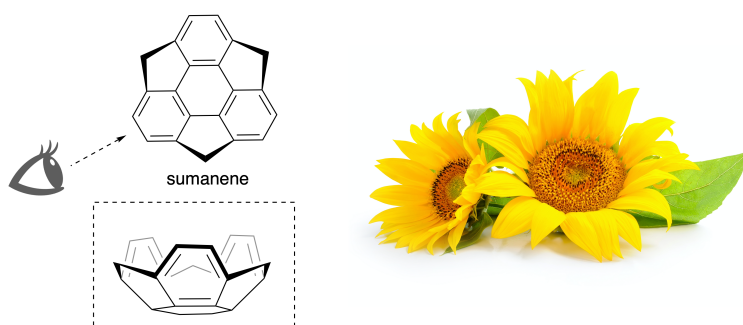


- A.3** Niķeļa katalizētā 1,2-dibrombenzola trimerizācijā veidojas trifenilēns. Kad šo 7pt  
pašu reakciju veic ar **F** enantiomēru, (*P*)-**F**, tiek iegūts vairākkārtējs helicēns **G** ( $C_{66}H_{36}$ ). Nemot vērā, ka reakcijas laikā nenotiek pārvēršanās starp stereoizomēriem, **identificējiet visus** iespējamus **G** stereoizomērus, kas šādi var veidoties. Kā atsaucei, vienu izomēru uzzīmējiet pilnīgi, norādot hirālītāti kā piemērā augstāk, atzīmējot ar cipariem; pārējos stereoizomērus atzīmējiet ar cipariem un *M* un *P* atzīmēm pēc tās pašas numerācijas. Piemēram, pārējos **E** stereoizomērus atzīmē kā (1, 2, 3) = (*P, M, P*), (*P, M, M*), (*P, P, M*), (*M, M, M*), (*M, M, P*), (*M, P, P*), un (*M, P, M*).

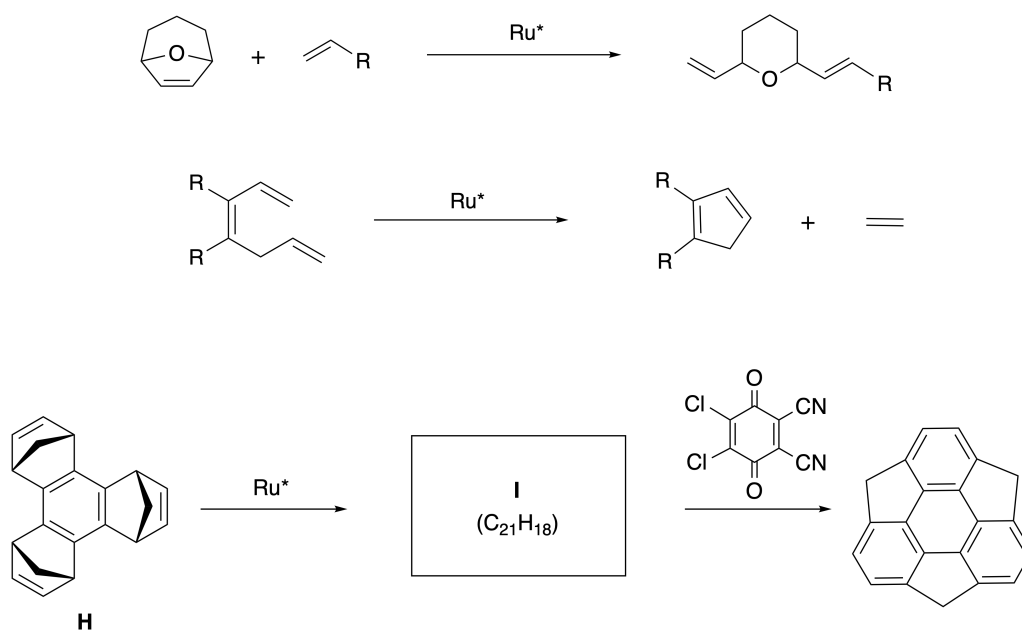


**B daļa**

Sumanēns ir bļodas-formas ogļūdeņradis, kuru pirmoreiz atklāja Japānā 2003. gadā. Vārds "sumanēns" iegūts no Sanskrita vārda "suman", kas nozīmē saulespuķe. Sumanēna sintēzi veica pēc reakciju shēmas, kas satur cikla atvēršanu un cikla aizvēršanas metatēzi.



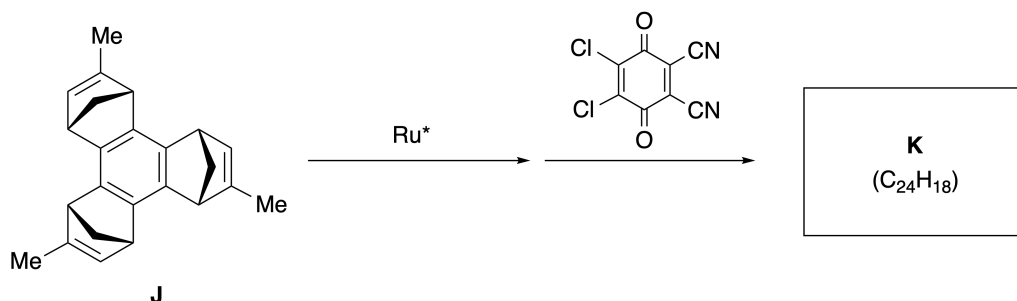
Attiecīgās metatēzes reakcijas, kuras katalizē rutēnija katalizators ( $\text{Ru}^*$ ), ir parādītas zemāk.



**B.1** Uzzīmē starpsavienojuma **I** struktūru (tā stereokīmija nav nepieciešama).

3pt





- B.2** Sākot no optiski aktīva prekursora **J**, ar to pašu reakciju shēmu iegūst optiski aktīvu sumanēna atvasinājumu **K**. Savienojuma **J** stereocentri metatēzes reakcijas laikā netiek pakļauti inversijai. Uzzīmē savienojuma **K** struktūru ar attiecīgo stereoķīmiju. 4pt



LVA-3 C-8 A-1

**A8-1**  
Latvian (Latvia)

## Dinamiskas organiskas molekulas un to hiralitāte

### A daļa

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (3 pt)



LVA-3 C-8 A-2

**A8-2**  
Latvian (Latvia)

**A.3** (7 pt)



LVA-3 C-8 A-3

**A8-3**  
Latvian (Latvia)

**B daļa**

**B.1** (3 pt)

**B.2** (4 pt)

LVA-3 C-9 C-1

**LVA-3 C-9 C**  
Daniils Kargins

**ICHO**  
**Problem 9**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

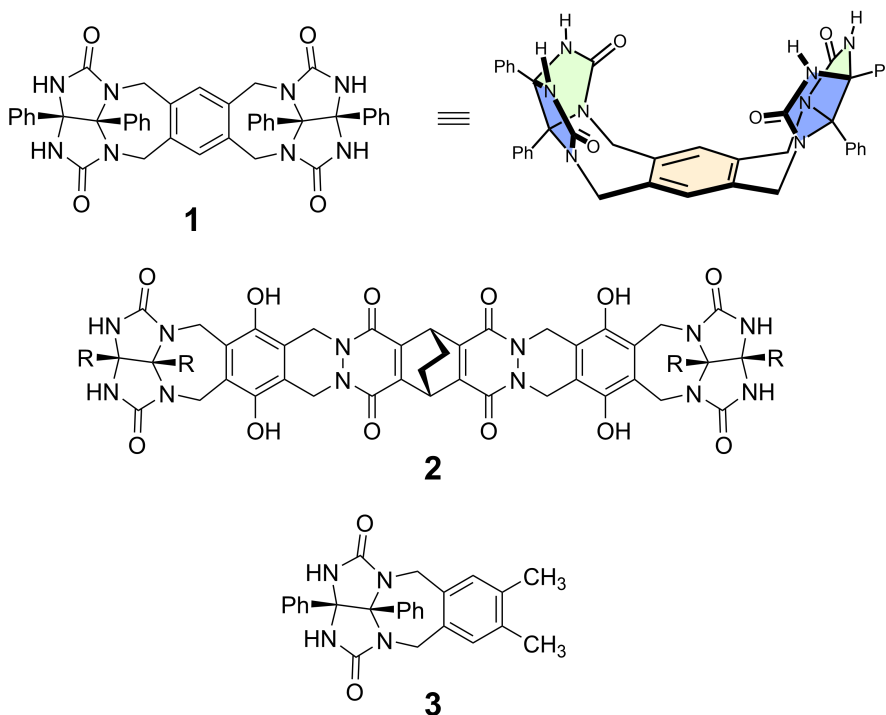
## Patika un nepatika pret kapsulām

10 % no kopējā						
Jautājums	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Kopā
Punkti	13	2	2	3	3	<b>23</b>
Rezultāts						

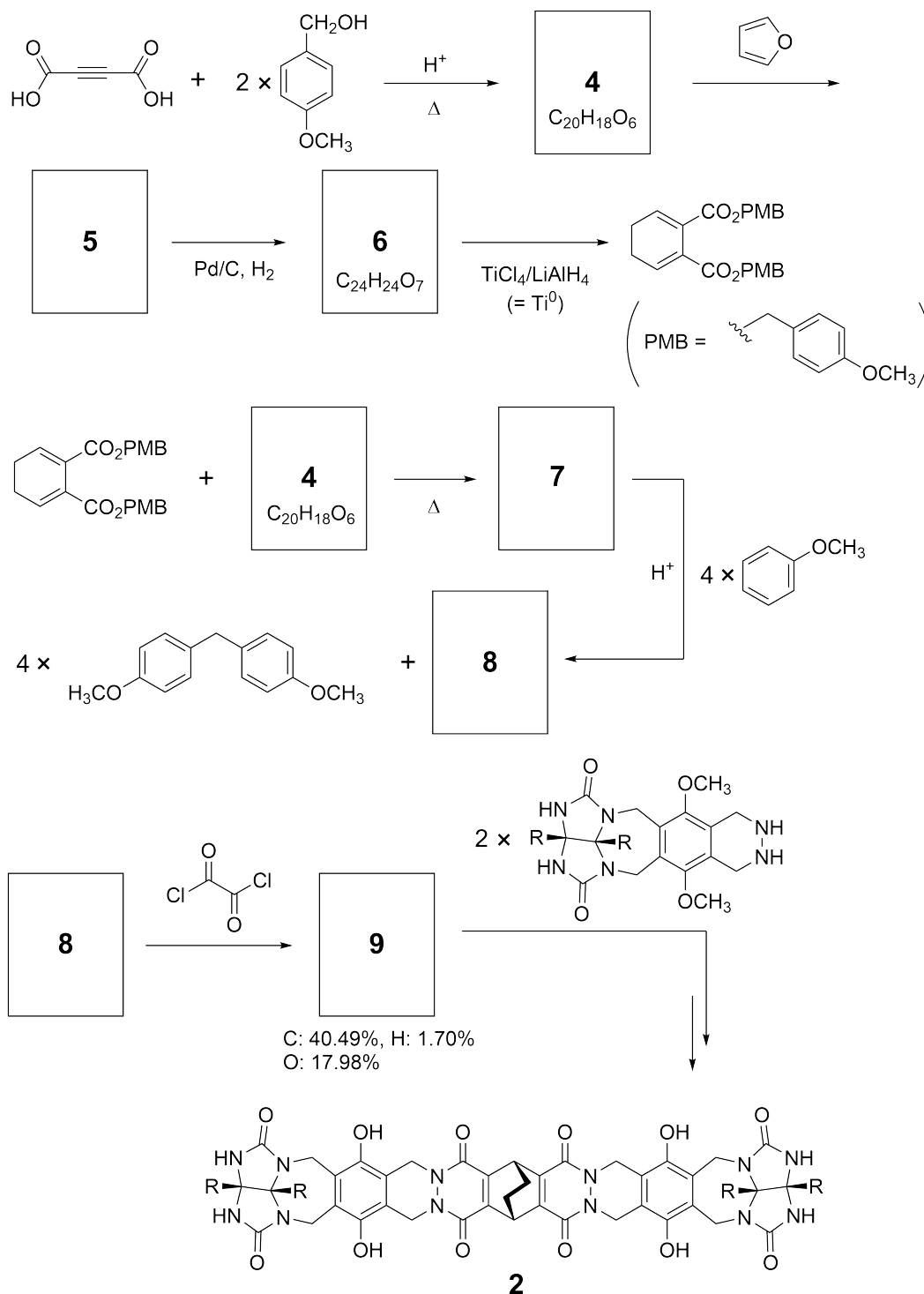
Labi bērni tā nedara, taču, ja sagrieztu tenisa bumbiņu pa vīlēm, to var sadalīt divās U-veida daļās.



Balstoties uz šo ideju, savienojumi **1** un **2** tika sintezēti kā U-veida molekulas ar dažādiem izmēriem. Savienojumu **3** izveidoja salīdzināšanai ar savienojumu **1** un tika pētīta šo abu savienojumu iekapsulēšanas uzvedība.



Zemāk parādīta shēma savienojuma **2** iegūšanai. Elementu analīze savienojumam **9**: C; 40.49%, H; 1.70%, un O; 17.98% pēc masas.





LVA-3 C-9 Q-3

# Q9-3

Latvian (Latvia)

**A.1** Uzzīmē savienojumu **4-9** struktūras; stereokīmiju var neņemt vērā. Izmanto "PMB" kā apzīmējumu, nevis zīmē visu *p*-metoksibenzil grupu kā parādīts shēmā augstāk. 13pt

Savienojuma **1** masspektā tika skaidri novērots jona pīķis, kas atbilst tā dimēram ( $1_2$ ), taču jonu pīķis dimēram  $3_2$  netika novērots savienojuma **3** spektā.  $^1\text{H}$  KMR spektā  $1_2$  šķīdumā, visi NH protoni, kas veidojas no **1** tika noteikti kā ķīmiski ekvivalenti un to ķīmiskā nobīde krietni atšķīrās no savienojuma **3** NH protonu ķīmiskās nobīdes. Šie dati norāda, ka starp NH fragmentiem savienojumā **1** un atomiem **X** no citas **1** molekulas veidojas ūdeņraža saites, veidojot dimērisku kapsulu.

**A.2** Apvelc atbilstošo(s) atomu(s) **X** savienojumā **1**. 2pt

**A.3** Norādi dimēriskajā kapsulā ( $1_2$ ) esošo ūdeņraža saišu skaitu. 2pt



Savienojuma **1** dimēriskajā kapsulā ( $1_2$ ) ir iekšēja telpa, kurā piemērota maza molekula Z var tikt iekapsulēta. Šo parādību apraksta šāds vienādojums:

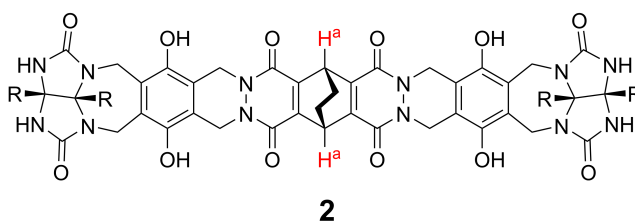


Līdzsvara konstante Z iekapsulēšanai iekš  $1_2$  tiek aprakstīta šādi:

$$K_a = \frac{[Z@1_2]}{[Z][1_2]} \quad (2)$$

Molekulas iekapsulēšanu kapsulā var novērot ar KMR spektroskopiju. Piemēram,  $1_2$  šķīdums  $C_6D_6$  uzrādīja dažādus signālus  $^1H$  KMR spektrā pirms un pēc  $CH_4$  pievienošanas.

Savienojums **2** veido noturīgu un lielāku dimērisku kapsulu ( $2_2$ ).  $^1H$  KMR spektrs savienojumam  $2_2$  tika nomērīts  $C_6D_6$ ,  $C_6D_5F$ , un  $C_6D_6/C_6D_5F$  šķīdinātāju maisījumā, visus pārējos apstākļus uzturot nemainīgus. Ķīmiskās nobīdes vērtības  $H^a$  protonam savienojumā **2** augstākminētajos šķīdinātājos ir apkopotas zemāk, kā arī citi signāli no  $H^a$  savienojumā **2**, izņemot augstākminētos, netika novēroti. Pieņem, ka kapsulas iekšpuse vienmēr ir aizpildīta ar lielāko iespējamo šķīdinātāja molekulu skaitu un ka katrs signāls atbilst vienam aizpildītas kapsulas veidam.



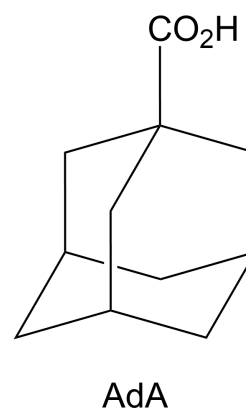
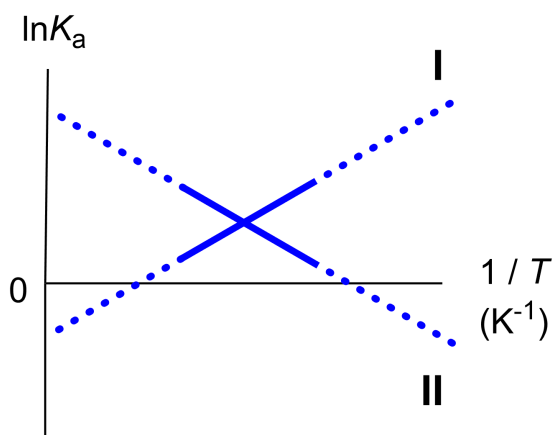
šķīdinātājs	$\delta$ (m.d.) of $H^a$
$C_6D_6$	4.60
$C_6D_5F$	4.71
$C_6D_6 / C_6D_5F$	4.60, 4.71, 4.82

**A.4** **Nosaki** skaitu  $C_6D_6$  un  $C_6D_5F$  molekulām, kas ir iekapsulētas iekš  $2_2$  un dod 3pt katru  $H^a$  signālu.

$^1\text{H}$  KMR mērijumi  $\text{C}_6\text{D}_6$  atklāja, ka  $\mathbf{2}_2$  var ietvert vienu molekulu 1-adamantānkarbonskābes (AdA) un asociācijas konstantes ( $K_a$ ), kuras ir attēlotas zemāk, tika noteiktas pie dažādām temperatūrām.  $[\text{solvent@}\mathbf{2}_2]$  apzīmē daļiņu, kas satur vienu vai vairākas šķīdinātāju molekulas.

$$K_a = \frac{[\text{Z@}\mathbf{2}_2]}{[\text{Z}][\text{solvent@}\mathbf{2}_2]} \quad (3)$$

Līdzīgi  $K_a$  vērtības  $\text{CH}_4$  un  $\mathbf{1}_2$  norādītas vienādojumā (2) pie dažādām temperatūrām  $\text{C}_6\text{D}_6$ , arī tika noteiktas ar  $^1\text{H}$  KMR mērijumiem. Divu asociācijas konstanšu grafiki (kā  $\ln K_a$  pret  $1/T$ ) ir parādīti zemāk.



Neviena  $\text{C}_6\text{D}_6$  molekula nav iekapsulēta iekš  $\mathbf{1}_2$ . Līnijā **II**, entropijas izmaiņa ( $\Delta S$ ) ir ( 1 ) un entalpijas izmaiņa ( $\Delta H$ ) ir ( 2 ), norādot, ka iekapsulēšanas virzītājspēks līnijā **II** ir ( 3 ). Tādējādi, līnija **I** atbilst ( 4 ) un līnija **II** atbilst ( 5 ).

**A.5** Izvēlies pareizos variantus no A un B tukšumiem (1)–(5) sekojošajā paragrāfā. 3pt

	A	B
(1)	pozitīva	negatīva
(2)	pozitīva	negatīva
(3)	$\Delta S$	$\Delta H$
(4)	$\mathbf{1}_2$ un $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ un AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ un $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ un AdA



LVA-3 C-9 A-1

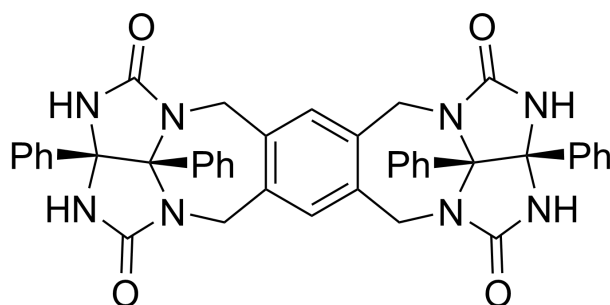
**A9-1**  
Latvian (Latvia)

## Patika un nepatika pret kapsulām

**A.1** (13 pt)

<b>4</b> (2 pt)	<b>5</b> (3 pt)
<b>6</b> (2 pt)	<b>7</b> (2 pt)
<b>8</b> (2 pt)	<b>9</b> (2 pt)

**A.2** (2 pt)



**A.3** (2 pt)

**A.4** (3 pt)

$\delta$ (m.d.) H <sup>a</sup>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> skaiti	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> F skaiti
4.60 m.d.		
4.71 m.d.		
4.82 m.d.		

**A.5** (3 pt)

(1) : \_\_\_\_\_ (2) : \_\_\_\_\_ (3) : \_\_\_\_\_

(4) : \_\_\_\_\_ (5) : \_\_\_\_\_