LVA-4 C-0 C
Vladislavs Tiščenko

IChO
General instructions
Cover sheet

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

G0-1

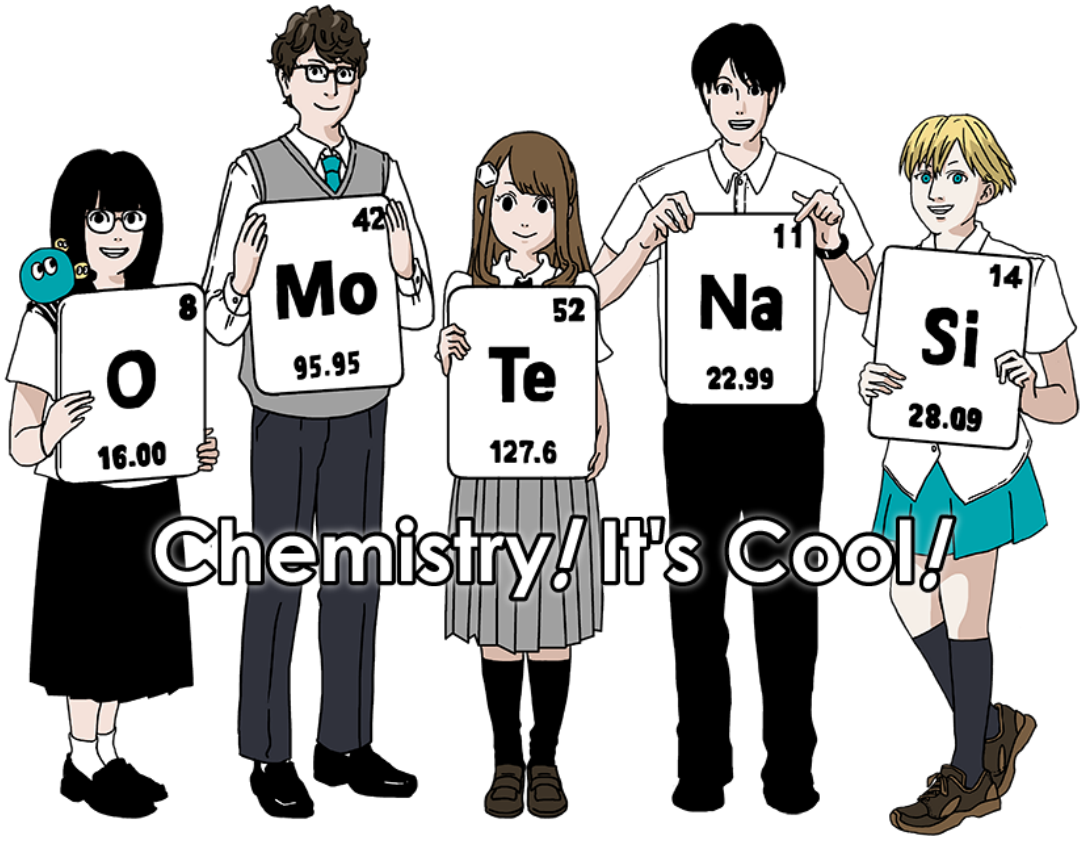
Latvian (Latvia)

Starptautiskā ķīmijas olimpiāde 2021. gadā, Japāna

53rd IChO2021 Japāna

25. Jūlijs – 2. Augusts, 2021

https://www.icho2021.org



G0-2

Latvian (Latvia)

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 hiralitāte	**26**	**11**
9	Patika un nepatika pret kapsulām	**23**	**10**
		Kopā	**100**

Fizikālās konstantes un vienādojumi

Konstantes

Gaismas ātrums vakuumā	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Planka konstante	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Elementārlādiņš	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Elektrona masa	$m_{\mathrm{e}} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Elektriskā konstante (caurlaidība vakuumā)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$
Avogadro konstante	$N_{\mathrm{A}} = 6.02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Bolcmaņa konstante	$k_{\mathrm{B}} = 1.380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
Faradeja konstante	$F = N_{\mathrm{A}} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$
Gāzes konstante	$R = N_{\mathrm{A}} \times k_{\mathrm{B}} = 8.31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
Unificētā atommasas vienība	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1.66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
Spiediens standartapstākļos	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Atmosfēras spiediens	$p_{\mathrm{atm}} = 1.01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Nulle Celsija skalā	$0\ ^{\circ}\mathrm{C} = 273.15\ \mathrm{K}$
Angstrēms	$1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
Pikometrs	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
Elektronvolts	$1\ \mathrm{eV} = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$
Miljonās daļas	$1\ \mathrm{m.d.} = 10^{-6}$
Miljardās daļas	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
Triljonās daļas	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
Naturāllogaritma bāze (Eilera skaitlis)	$e = 2.718281828459045$

Vienādojumi

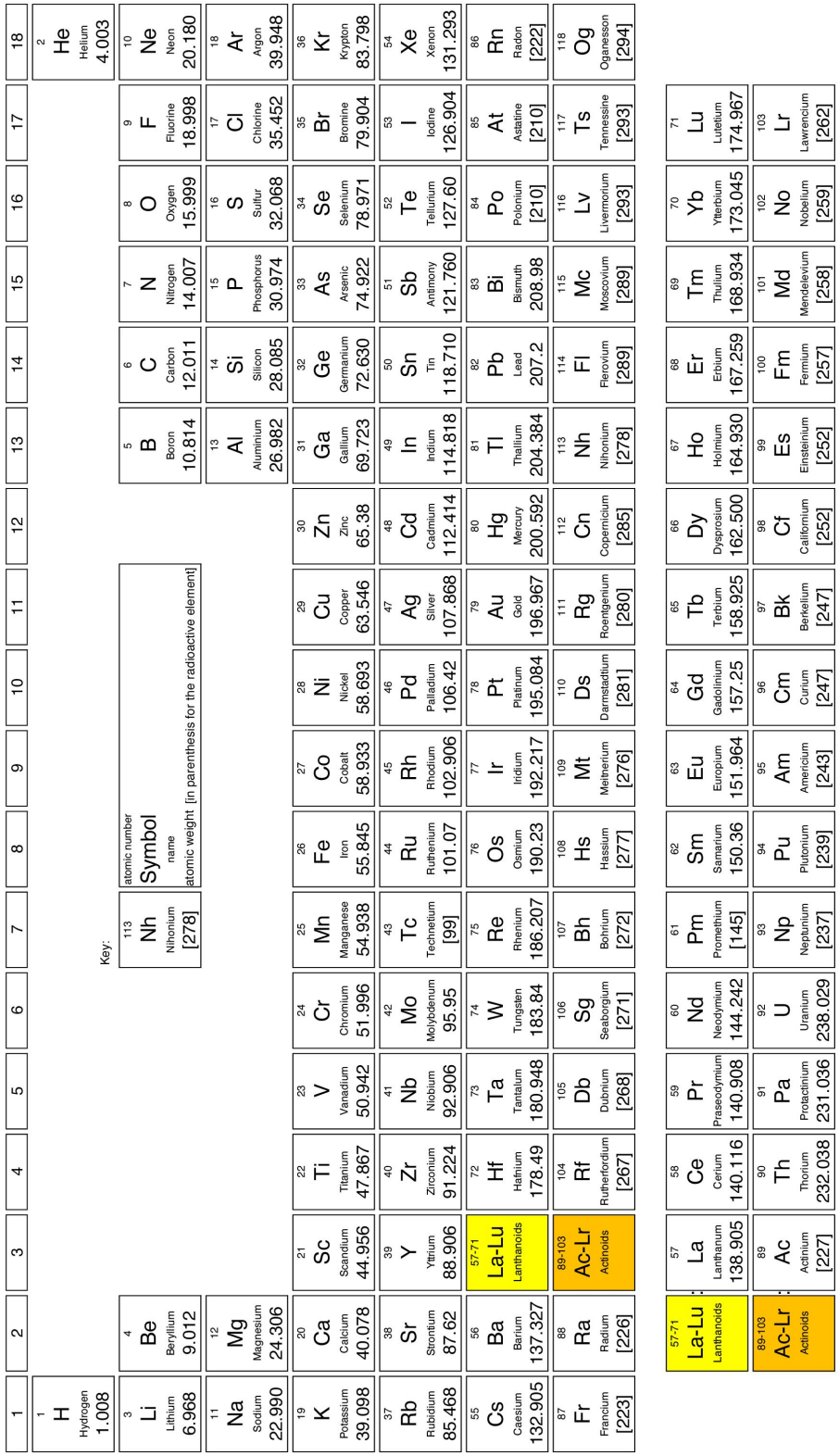
Ideālas gāzes vienādojums	$PV = nRT$, kur P ir spiediens, V ir tilpums, n ir vielas daudzums, T ir ideālās gāzes absolūtā temperatūra.
Kulona likums	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$, kur F ir elektrostatiskais spēks, $k_\mathrm{e}(\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ Kulona konstante,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

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

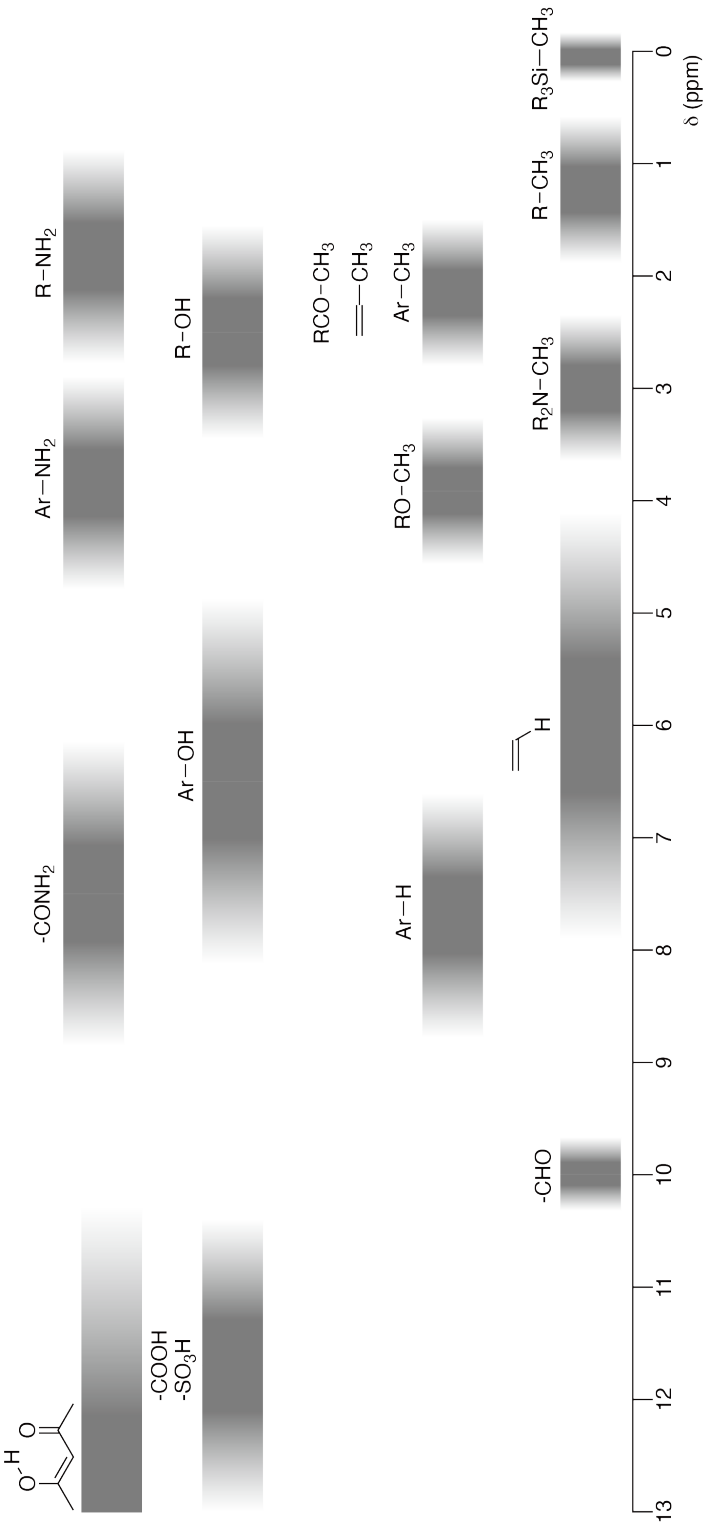
G0-6

Latvian (Latvia)

Periodiskā tabula



^{1}H KMR ķīmiskās nobīdes



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

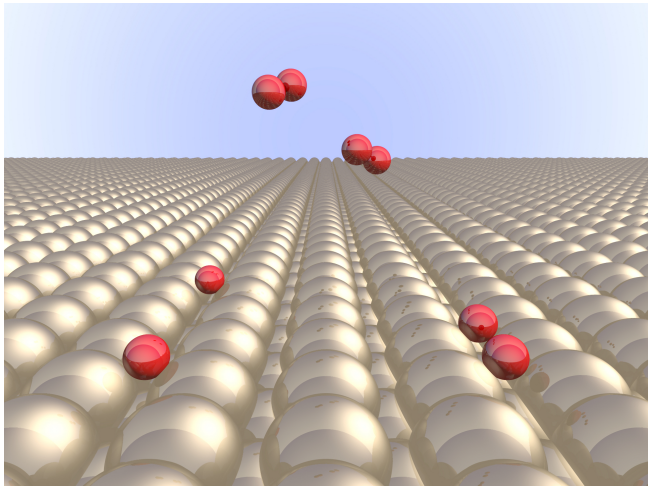
LVA-4 C-1 C
Vladislavs Tiščenko

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Ūdeņradis uz metāla virsmas

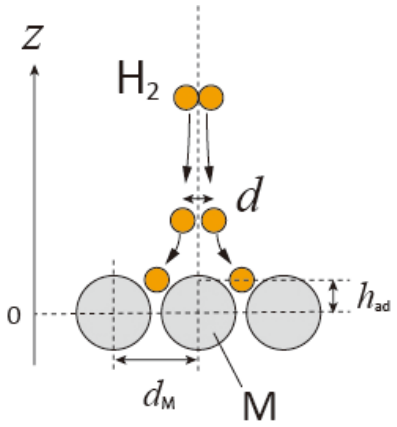
11% no kopējā							
Jautājums	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Kopā**
Punkti	6	4	5	3	3	3	**24**
Rezultāts							



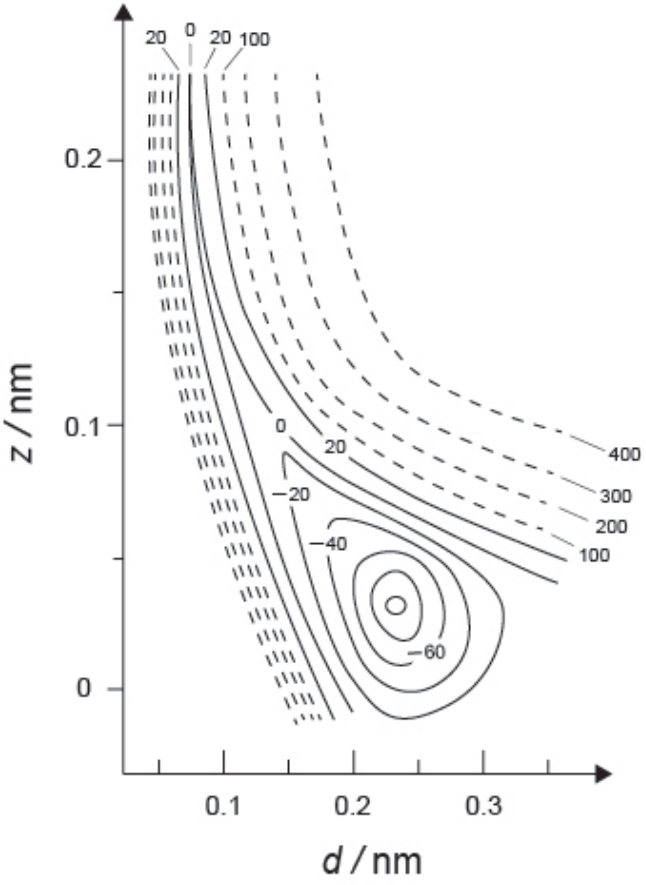
Tiek sagaidīts, ka ūdeņradis būs nākotnes enerģijas avots, kas būs neatkarīgs no fosilajiem kurināmajiem. Šeit apskatīsim ūdeņraža uzglabāšanas procesu metālā, kas ir saistīts ar ūdeņraža transporta un uzglabāšanas tehnoloģiju.

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^{-1} viena no otras, bet raustītās līnijas atrodas 100 kJ mol^{-1} viena no otras, kā arī attālums no nepārtrauktās līnijas līdz raustītajai līnijai ir 80 kJ mol^{-1}. 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 kJ mol^{-1}	B. 40 kJ mol^{-1}	C. 60 kJ mol^{-1}	D. 100 kJ mol^{-1}
E. 150 kJ mol^{-1}	F. 200 kJ mol^{-1}	G. 300 kJ mol^{-1}	H. 400 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.

$$\mathrm{H_2(g)} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{2H(ad)} \tag{1a}$$

$$\mathrm{H(ad)} \xrightarrow{k_3} \mathrm{H(ab)} \tag{1b}$$

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

$$r_1 = k_1 P_{\mathrm{H_2}} (1-\theta)^2 \tag{2}$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \tag{3}$$

$$r_3 = k_3 \theta \tag{4}$$

kur $k_1\ [\mathrm{s}^{-1}\ \mathrm{Pa}^{-1}], k_2\ [\mathrm{s}^{-1}]$ un $k_3\ [\mathrm{s}^{-1}]$ ir reakcijās ātruma konstantes un $P_{\mathrm{H_2}}$ ir $\mathrm{H_2}$ spiediens. Apskatot vietas, kas pieejamas uz virsmas, θ ($0 \leq \theta \leq 1$) 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 θ paliek nemainīgs.

B.1 r_3 var izteikt kā: 5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\dfrac{1}{P_{\mathrm{H_2}} C}}} \tag{5}$$

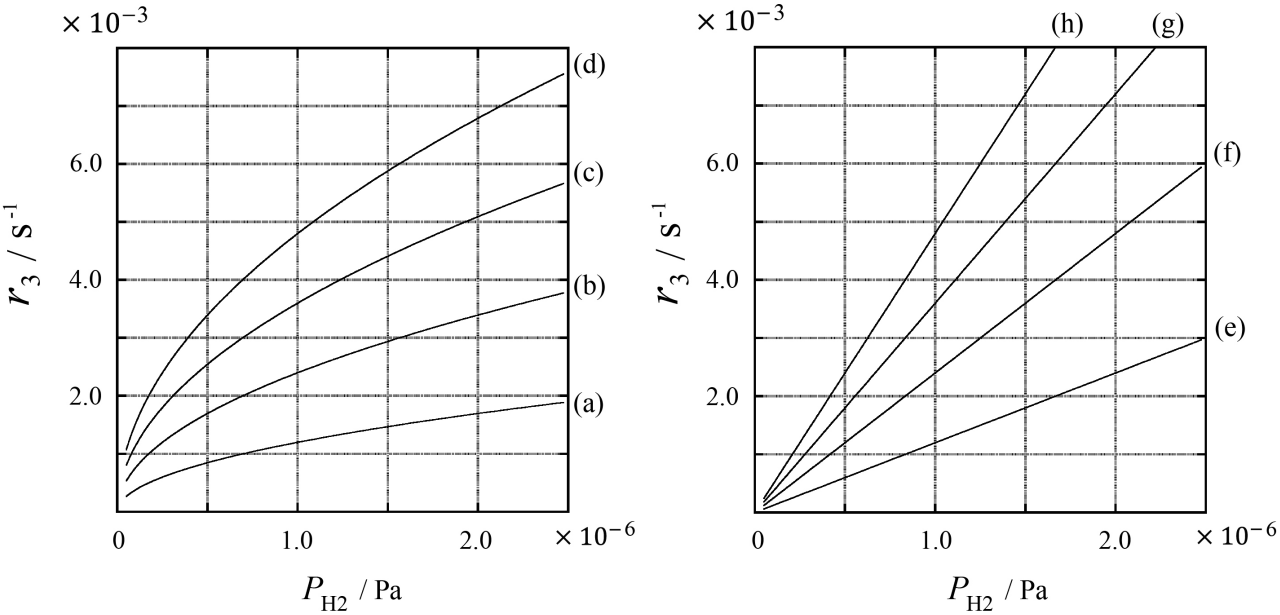
Izsakiet C, izmantojot k_1 un k_2.

Metāla paraugs ar virmas laukumu $S = 1.0 \times 10^{-3}\,\text{m}^2$ tika ievietots traukā (1L = $1.0 \times 10^{-3}\,\text{m}^3$) ar H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2\,\text{Pa}$). Blīvums 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_{H_2} samazinājās ar nemainīgu ātrumu $v = 4.0 \times 10^{-4}\,\text{Pa s}^{-1}$. Pieņemam, ka 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 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_{H_2}pie šīs temperatūras, **izvēlieties** pareizo līkni no (a)–(h). 3pt



Ūdeņradis uz metāla virsmas

A daļa

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

B daļa

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

$A =$ _____ $\mathrm{mol\ s^{-1}\ m^{-2}}$

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

_____

LVA-4 C-2 C
Vladislavs Tiščenko

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	**35**
Rezultāts					



Molekulas, kas atšķiras tikai ar izotopu saturu, piemēram, CH_4 un CH_3D, 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:

$$^{12}C^{16}O_2 + {}^{12}C^{18}O_2 \rightleftharpoons 2\,{}^{12}C^{16}O^{18}O \qquad K = \frac{[{}^{12}C^{16}O^{18}O]^2}{[{}^{12}C^{16}O_2][{}^{12}C^{18}O_2]} \tag{1}$$

Entropija S palielinās, palielinot iespējamo sistēmas mikrostāvokļu skaitu W:

$$S = k_B \ln W \tag{2}$$

Apskatot $^{12}C^{16}O_2$ un $^{12}C^{18}O_2$, $W = 1$. Turpretīm, apskatot $^{12}C^{16}O^{18}O$, $W = 2$, jo molekulā skābekļa atomi ir atšķirami. Apskatot 1. vienādojuma labo pusi, tā satur divas $^{12}C^{16}O^{18}O$ molekulas, tādējādi $W = 2^2 = 4$.

A.1 Entalpijas izmaiņa ΔH 3. vienādojumā ir pozitīva pie visām temperatūrām. 8pt

$$H_2 + DI \rightleftharpoons HD + HI \quad (3)$$

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

Nākošajam procesam ΔH varam izskaidrot ar molekulu vibrācijām.

$$2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2 \qquad K = \frac{[H_2][D_2]}{[HD]^2} \quad (4)$$

Pie T = 0 K, vibrācijas enerģiju divatomu molekulai, kuras vibrācijas frekvence ir ν [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 μ 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 H_2 vibrācijas ir pie 4161.0 cm^{-1}, kad norādam vērtības, izmantojot viļņaskaitļus. 8pt
Aprēķiniet ΔH dotajai reakcijai pie T = 0 K izteiktu J mol^{-1}.

$$2HD \to H_2 + D_2 \quad (8)$$

Pieņemam, ka:

- ΔH ir atkarīgs tikai no vibrācijas enerģijām.
- k vērtības H_2, HD, un D_2 ir identiskas.
- H masa ir 1 Da , un D masa ir 2 Da.

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

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R^*_{D_2}} - 1 \tag{9}$$

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

A.3 **Aprēķiniet** Δ_{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 1.5576×10^{-4} un $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$. 10pt

Vispārīgā gadījumā, molārā attiecība divkārši aizvietotā izotopologā, kas satur divus smagāka izotopa atomus vienā molekulā, palielinās pie zemākām temperatūrām. Apskatīsim molāro attiecību CO_2 molekulām ar molmasām 44 un 47, apzīmējot tās kā $CO_2[44]$ un $CO_2[47]$ turpmāk. Lielumu Δ_{47} definējam kā:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R^*_{47}} - 1 \tag{10}$$

R_{47} apzīmē parauga $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ un R^*_{47} apzīmē $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ pie $T \to +\infty$. Dabisko saturu oglekļa un skābekļa atomiem parādām tabulā, kas dota zemāk. Ignorējiet izotopus, kas nav parādīti.

	^{12}C	^{13}C
dabiskais saturs	0.988888	0.011112

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

Δ_{47} temperatūras atkarību varam noteikt ar doto vienādojumu, kur T tiek izteiks absolūtās temperatūras vienībās K:

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

A.4 Fosīlā planktona, kas tika iegūts Antarktikas jūras dibenā, R_{47} ir 4.50865×10^{-5}. **Nosakiet** temperatūru, izmantojot šo R_{47} vērtību. Šo temperatūru varam interpretēt kā gaisa temperatūru planktona dzīves laikā. Aprēķiniem apskatām tikai visbiežāk sastopamo $CO_2[47]$ izotopologu. 9pt

Izotopu laika kapsula

A.1 (8 pt)

$T \to 0 : K =$ _____ , $T \to +\infty : K =$ _____

A.2 (8 pt)

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

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

LVA-4 C-3 C
Vladislavs Tiščenko

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Q3-1

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 1.00×10^{-2} mol L^{-1}, 1.00×10^{-3} mol L^{-1}, un 1.00×10^{-4} mol L^{-1}, kuras ir saistītas ar sekojošo skābju-bāzu līdzsvaru:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \tag{1}$$

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

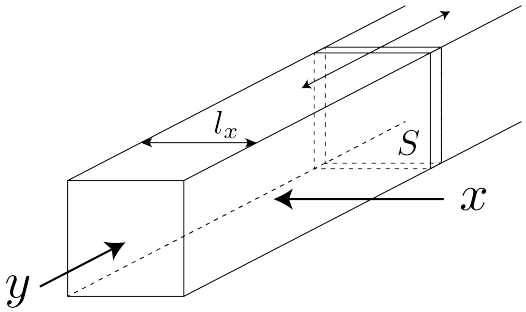
A.1 **X** absorbcija pie viļņagaruma λ_1 bija A_1. Tad šķīdums **X** tika atšķaidīts līdz divkāršam tilpumam, izmantojot sālsskābi, kuras pH = 2.500. Pēc atšķaidīšanas absorbcija pie λ_1 joprojām bija A_1. **Nosakiet** attiecību $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, kur ε_{HA} un ε_{A^-} attiecīgi apzīmē HA un A^- absorbcijas koeficientus pie λ_1. 10pt

B daļa

Apskatām sekojošo līdzsvaru gāzes fāzē:

$$\mathrm{D} \rightleftharpoons 2\mathrm{M} \tag{2}$$

Tīra gāze D tika iepildīta taisnstūrveida traukā ar caurspīdīgu bīdāmu sienu, ar šķērsgriezumu 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 ε, 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
Parciālspiediens	P	0	p_{D}	p_{M}
Daudzums molos	n_0	0	n_{D}	n_{M}
Tilpums	V_0		V	

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

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

Lamberta-Bēra likums?

A daļa

A.1 (10 pt)

(Turpinās nākamajā lapā)

A.1 (cont.)

$\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-} =$ _____

B daļa

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

LVA-4 C-4 C
Vladislavs Tiščenko

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	**32**
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 $Zn(OH)_2(s)$ šķīšanas līdzsvari pie 25 °C un atbilstošās līdzsvara konstantes ir dotas 1.–4. vienādojumos.

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 1.74 \times 10^{-17} \tag{1}$$

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn(OH)_2(aq) \qquad K_1 = 2.62 \times 10^{-6} \tag{2}$$

$$Zn(OH)_2(s) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(aq) \qquad K_2 = 6.47 \times 10^{-2} \tag{3}$$

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_w = 1.00 \times 10^{-14} \tag{4}$$

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

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

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

A.2	Tika sagatavots un nofiltrēts $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ piesātināts ūdens šķīdums ar pH = 7.00. Filtrātam tika pievienots NaOH līdz pH kļuva 12.00. **Aprēķiniet** moldaļu procentos, kas izgulsnējas, palielinot 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:

$$\mathrm{Zn(OH)_2(s) \rightarrow ZnO(s) + H_2O(l)} \tag{6}$$

Cinka oksīdu reducēja uz metālisku cinku reakcijā ar ūdeņradi:

$$\mathrm{ZnO(s) + H_2(g) \rightarrow Zn(s) + H_2O(g)} \tag{7}$$

B.1	Lai 7. reakcija notiktu pie nemainīga ūdeņraža spiediena 1 bar, ir nepieciešams samazināt parciālspiedienu ūdens tvaikam, kas rodas reakcijā. **Aprēķiniet** augšējo robežu ūdens tvaika parciālspiedienam, lai (7). reakcija varētu notikt pie 300 °C. Šajā gadījumā Gibsa veidošanās enerģijas cinka oksīdam un ūdens tvaikam pie 300 °C un 1 bar visām gāzveida daļiņām attiecīgi ir $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^{\circ}\mathrm{C}) = -2.90 \times 10^2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ un $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^{\circ}\mathrm{C}) = -2.20 \times 10^2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$.	4pt

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

$$\mathrm{Zn(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s)} \qquad E^{\circ} = 1.65\,\mathrm{V} \tag{8}$$

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. **Aprēķiniet** e.m.f. Fudzi virsotnē pie temperatūras un augstuma, kas attiecīgi ir $-38\,^{\circ}$C (Februārī) un 3776 m. Atmosfēras spiedienu apraksta: 5pt

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

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

B.4 **Aprēķiniet** Gibsa enerģijas izmaiņu 6. reakcijai pie $25\,^{\circ}$C. Standarta reducēšanās 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 $25\,^{\circ}$C un 1 bar. 9pt

$$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} \qquad E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.77\,\text{V} \tag{10}$$

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \qquad E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23\,\text{V} \tag{11}$$

Cinka redoks ķīmija

A daļa

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____

A.2 (5 pt)

_____ %

B daļa

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

V

B.4 (9 pt)

$\Delta G^\circ =$ _____ $\mathrm{J\,mol^{-1}}$

LVA-4 C-5 C
Vladislavs Tiščenko

IChO
Problem 5
Cover sheet

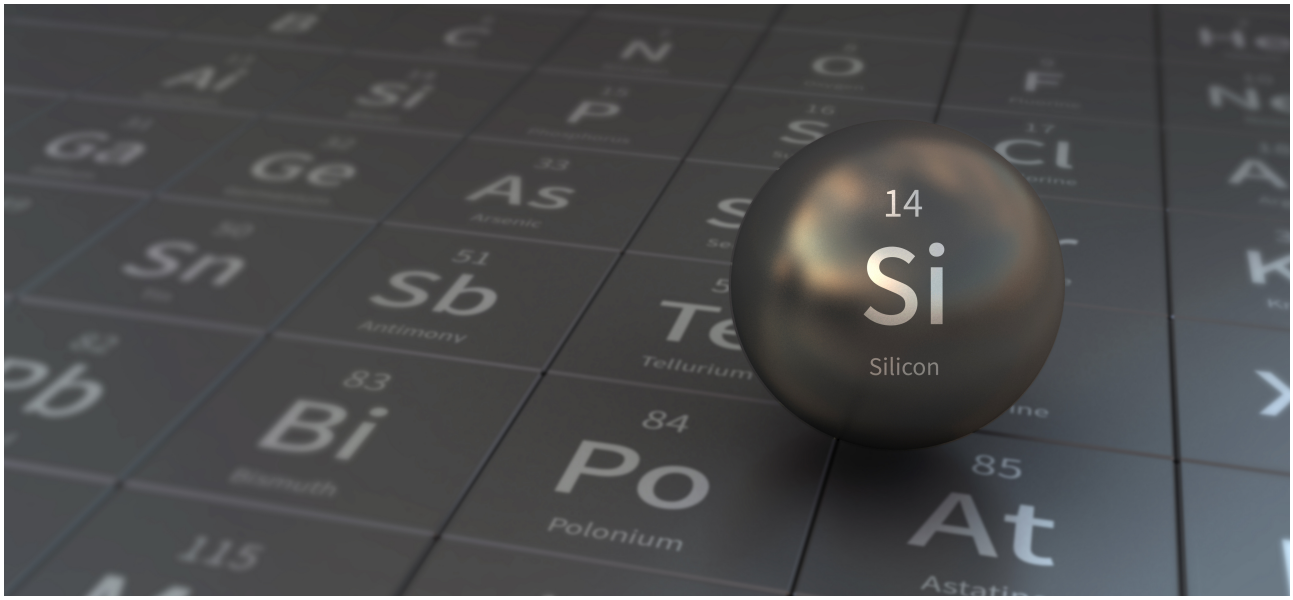
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q5-1

Latvian (Latvia)

Mistiskais silīcijs

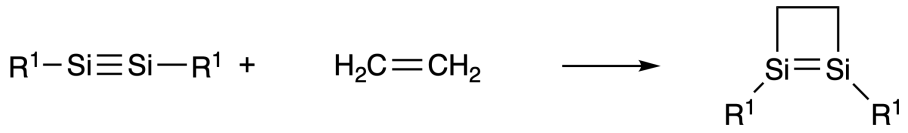
12 % no kopējā								
Jautājums	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Kopā**
Punkti	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Rezultāts								



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

A daļa

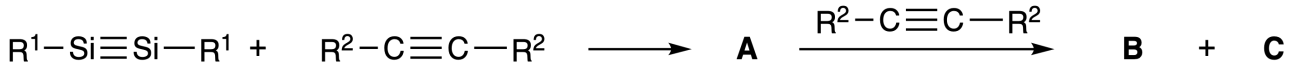
Atšķirībā no oglekļa-oglekļa trīskāršās saites, silīcija-silīcija trīskāršā saite savienojumos $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (R: organisks aizvietotājs) ir ārkārtīgi reaģētspējīga. Tā, piemēram, reaģē ar etilēnu, veidojot ciklisku savienojumu, kas satur četrlocekļu ciklu.



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 $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$.

Q5-2

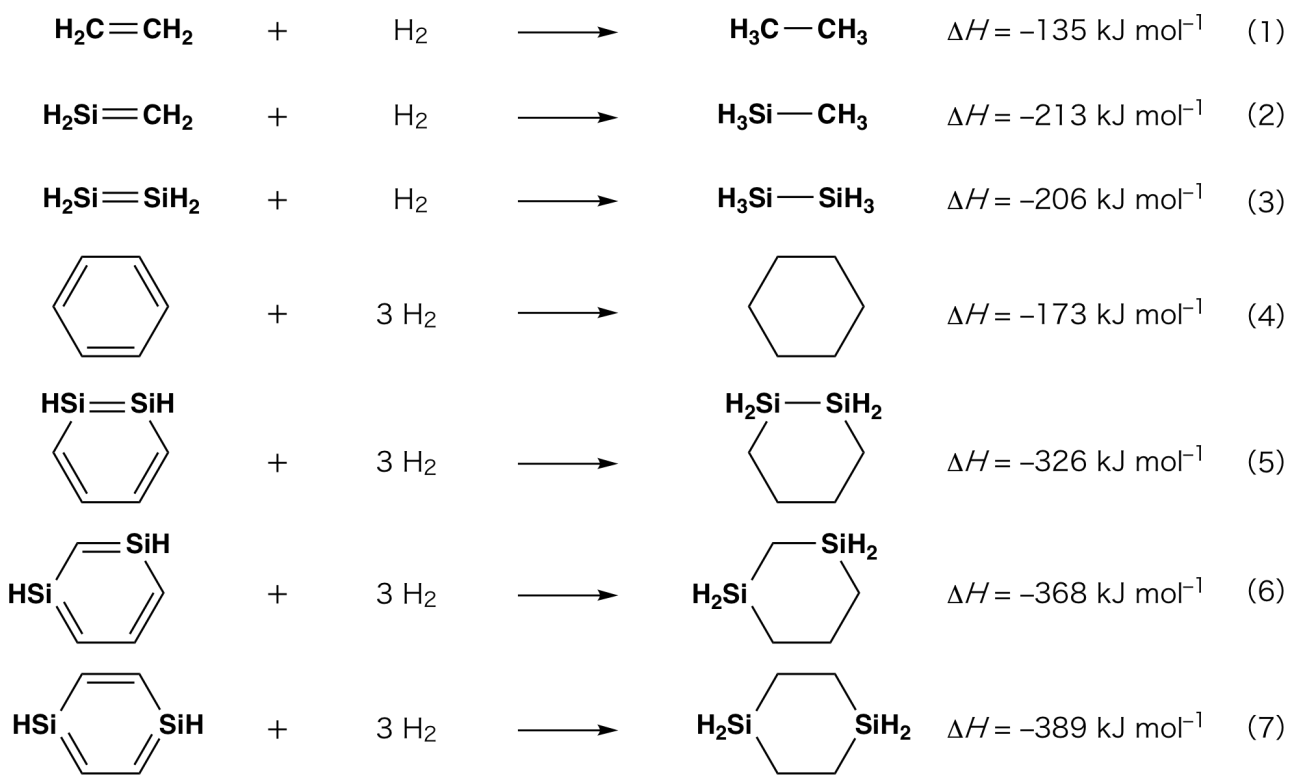
Latvian (Latvia)



^{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** ΔH pārvērtībai no **D** uz **E**. Pieņemiet, ka ΔH nav atkarīgs no temperatūras.	6pt

Izomerizācija no **C** uz **D** un uz **E** norisinās caur π-saišu pārvēršanos uz σ-saitēm, turklāt bez jebkādu σ-saišu šķelšanas. ^{13}C KMR analīze Si_2C_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 R^1, 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 CCl_4 fluorēšana, izmantojot Na_2SiF_6 pēc zemāk norādītās shēmas.

- **Na_2SiF_6 šķīduma standartizēšana** :

· Pagatavošana

Ūdens šķīdums **F** : 0.855 g Na_2SiF_6 (188.053 g mol^{-1}) izšķīdināja ūdenī (kopējais tilpums: 200 mL).

Ūdens šķīdums **G** : 6.86 g $Ce_2(SO_4)_3$ (568.424 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 Ce^{3+}. Pēc 18.8 mL šķīduma **G** pievienošanas, šķīduma krāsa mainās no dzeltenas uz purpursarkanu (magenta). Izveidojušās nogulsnes ir binārs savienojums, kas satur Ce^{3+} un vienīgais izveidojušais silīcija savienojums ir $Si(OH)_4$.

B.1	**Uzraksti** reakcijas vienādojumu starp Na_2SiF_6 un $Ce_2(SO_4)_3$.	5pt

- **CCl_4 reakcija ar Na_2SiF_6:**

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

Na_2SiF_6(x [g]) pievienoja CCl_4 (500.0 g) un karsēja 300˚C noslēgtā spiedienu izturīgā ampulā. Neizreaģējušo Na_2SiF_6 un radušos NaCl atdalīja ar filtrāciju. Filtrātu atšķaidīja ar CCl_4 līdz kopējam tilpumam 1.00 L (šķīdums **H**). ^{29}Si un ^{19}F KMR spektri šķīdumam **H** uzrādīja SiF_4 kā vienīgo silīciju saturošo savienojumu. ^{19}F KMR spektrā papildus SiF_4 tika novēroti arī signāli, kas atbilst $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl un CF_4 (*1. tabula*). Integrāļu attiecības ^{19}F KMR spektros ir proporcionālas fluora kodolu skaitam.

1. tabula

^{19}F KMR dati	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Integrāļu attiecība	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 tiek hidrolizēts un veido H_2SiF_6 kā norādīts 8. vienādojumā:

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6 \quad (8)$$

Šķīdumu **H** (10 mL) pievienoja ūdenim pārākumā un notika pilnīga SiF_4 hidrolīze. Pēc atdalīšanas, hidrolīzes laikā izveidotais H_2SiF_6 tika neitralizēts un pilnīgi pārveidots par Na_2SiF_6 (ūdens šķīdums **J**).

Neizreaģējušā Na_2SiF_6 un 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 NaCl vai SiO_2 nav nekāda efekta uz izgulsnēšanas titrēšanu.

B.2	**Aprēķini** NaCl masu, kas izveidojās ampulā (informācija pasvītrota), un **aprēķini** masu (x [g]) Na_2SiF_6, kuru izmantoja kā izejvielu.	15pt

B.3	77.8% izmantotās izejvielas CCl_4 neizreaģēja. **Aprēķini** masu CF_3Cl, kas izveidojās.	8pt

Mistiskais silīcijs

A daļa

A.1 (9 pt)

A (3 pt)	**B** (3 pt)	**C** (3 pt)

A.2 (7 pt)

C_6H_6 : kJ mol^{-1}, **C** : kJ mol^{-1}

A.3 (6 pt)

ΔH = _____ kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

D (5 pt)	**E** (5 pt)

B daļa

B.1 (5 pt)

_____

B.2 (15 pt)

(Turpinās nākamajā lapā)

B.2 (cont.)

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

LVA-4 C-6 C
Vladislavs Tiščenko

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

Q6-1

Latvian (Latvia)

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	**45**
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 oksīdjoniem (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:

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

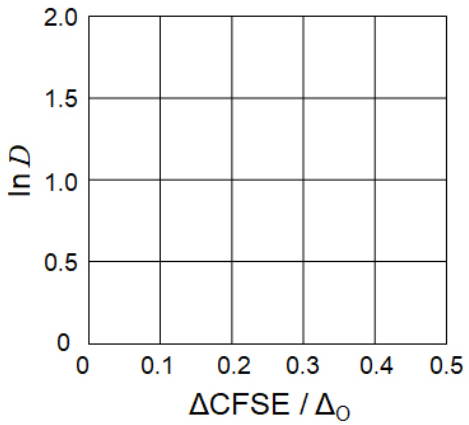
kur $[M]_s$ un $[M]_l$ attiecīgi ir M^{n+} koncentrācijas silikāta minerālos un magmā. Tabula, kas dota zemāk, norāda D vērtības Cr^{2+}un Mn^{2+} kā piemērus.

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

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

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

A.2 Uzzīmējot $\ln D$ pret ΔCFSE / Δ_O zemāk dotajā koordinātu sistēmā, iegūstam lineāru sakarību. 3pt
Nosakiet D vērtību Co^{2+}.



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 [kJ mol^{-1}] komplektu no iespējām (a) līdz (f). 3pt

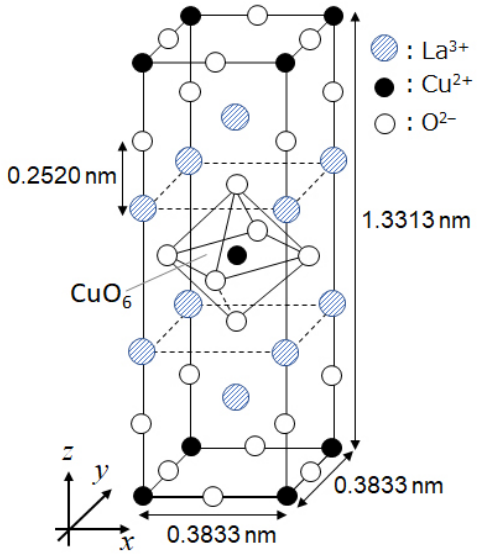
	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

Q6-3

Latvian (Latvia)

B daļa

Jaukts oksīds **A**, kurš satur La^{3+} un Cu^{2+}, kristalizējas tetragonālā elementāršūnā, kā parādīts 1. attēlā. Apskatot $[CuO_6]$ oktaedru, Cu–O garums z-ass (l_z) virzienā ir garāks, salīdzinot ar garumu *x*-axis (l_x), un tādējādi $[CuO_6]$ 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 $C_4H_2O_4$, 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 CO_2 izdalīšanās dēļ. Kopējais masas zudums, veidojoties **A** no **B**, ir 63.6%. Jāatzīmē, ka pirolīzes reakcijā izdalās tikai ūdens un CO_2.

B.1	**Uzrakstiet** **A** un **B** ķīmiskās formulas.	6pt
B.2	**Aprēķiniet** l_x un l_z, izmantojot 1. attēlu.	4pt
B.3	Apskatot Cu^{2+} deformētajā $[CuO_6]$ oktaedrā savienojumā **A** 1. attēlā, **uzrakstiet** nosaukumus šķeltajām e_g orbitālēm ($d_{x^2-y^2}$ un d_{z^2}) pie (i) un (ii), un **uzzīmējiet** elektronu konfigurāciju punktotajā kastē jūsu atbilžu lapā.	4pt

Q6-4

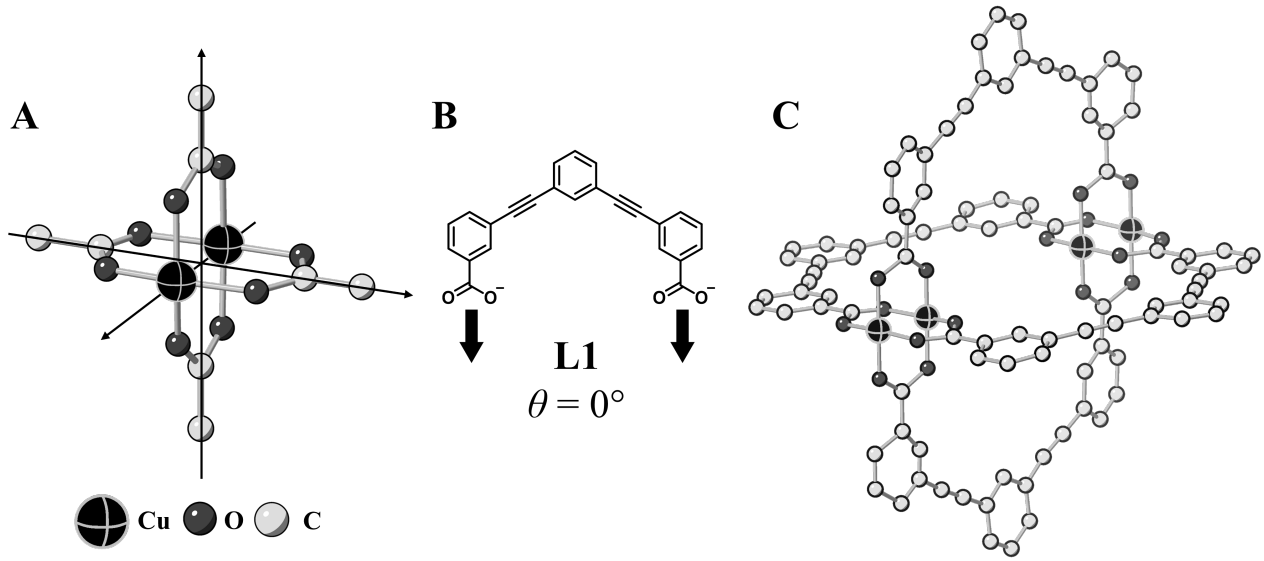
Latvian (Latvia)

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

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

C daļa

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ sastāv no četriem $CH_3CO_2^-$, kas ir koordinējušies ar diviem Cu^{2+} (2A. attēls). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ ir augsta simetrijas pakāpe, kur divas asis iet cauri oglekļa atomiem četros $CH_3CO_2^-$ un ass, kas iet cauri diviem Cu^{2+}, visas asis ir novietotas ortogonāli, viena pret otru. Ja $CH_3CO_2^-$ vietā izmantojam dikarboksilāta ligandu, veidojas tā sauktais "būra komplekss" (*cage complex*). Šis būra komplekss $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ sastāv no planāra dikarboksilāta **L1** (2B. attēls) un Cu^{2+} (2C. attēls). Leņķis θ starp kordinācijas virzieniem divos karboksilātos, norādīts ar bultiņām 2B. attēlā, nosaka būra kompleksa struktūru. **L1** gadījumā, θ ir 0°. Ņemiet vērā, ka 2. attēlā netiek parādīti ūdeņraža atomi.

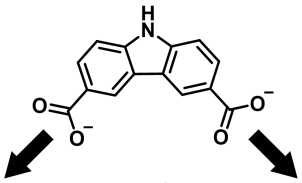


2. attēls

Q6-5

Latvian (Latvia)

C.1 θ planāram dikarboksilātam **L2,** parādītam zemāk, ir 90˚. Apzīmējam sastāvu būra kompleksam, kas veidojas no **L2** un Cu^{2+} kā $Cu_n(\mathbf{L2})_m$, **<u>norādiet</u>** mazāko *n* un *m* kombināciju, izmantojot veselus skaitļus. Pieņemiet, ka tikai CO_2^- grupas no **L2** var veidot koordinācijas saiti ar Cu^{2+} joniem. 5pt



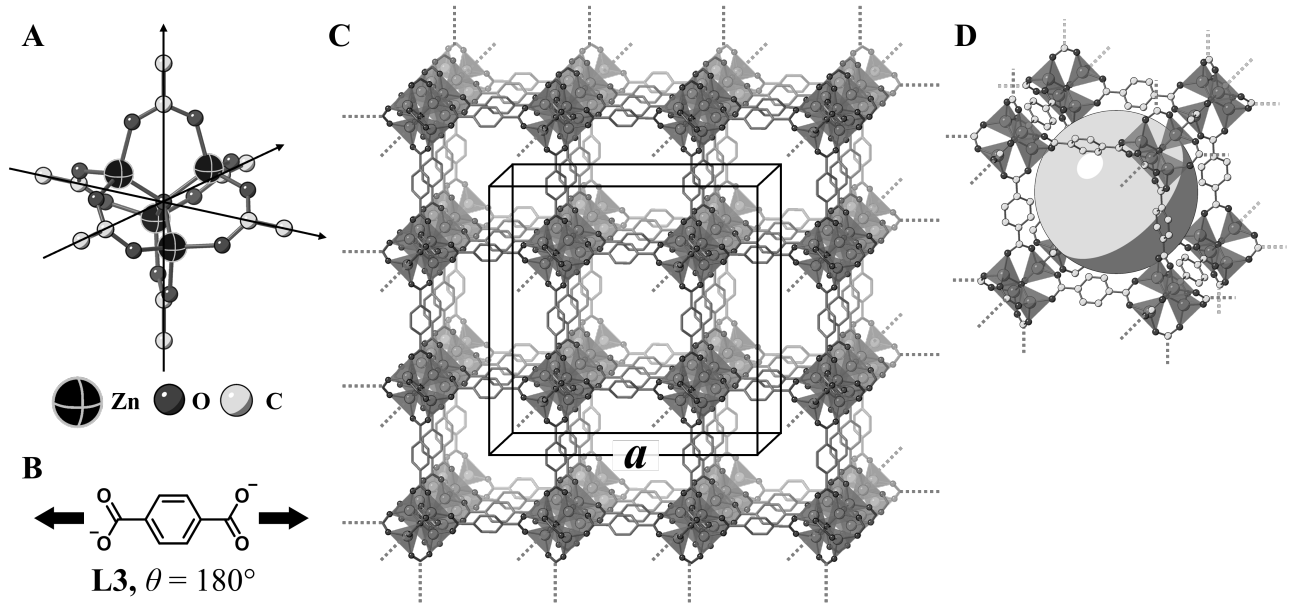
L2

$\theta = 90°$

Q6-6

Latvian (Latvia)

Cinka komplekss, $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, satur četrus tetraedriskus Zn^{2+}, sešus $CH_3CO_2^-$, un vienu O^{2-} (3A. attēls). Apskatot $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, O^{2-} atrodas koordinātu sākumpunktā, un trīs asis iet cauri oglekļa atomiem $CH_3CO_2^-$ un ir novietotas ortogonāli viena pret otru. Kad *p*-benzoldikarboksilāts (3B. attēls, **L3**, θ = 180°) tika izmantots $CH_3CO_2^-$ vietā, Zn^{2+} atomu kopas (cluster) sasaistas viena ar otru, veidojot kristālisku cietvielu (**X**), ko sauc par " poraino koordinācijas polimēru" (*porous coordination polymer)* (3C. attēls). Vielas **X** sastāvs ir $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$, un tam ir kubiska kristāla struktūra ar nanoizmēra porām. Viena no porām tiek parādīta 3D. attēlā, un katra tetraedriskā 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 g cm^{-3}. **Aprēķiniet** a izteiktu [cm].	5pt

C.3	**X** satur ievērojamu daudzumu poru, un 1 g **X** var saturēt 3.0×10^2 mL CO_2 gāzes pie 1 bar and 25 °C. **Aprēķiniet** vidējo CO_2 molekulu skaitu porā.	5pt

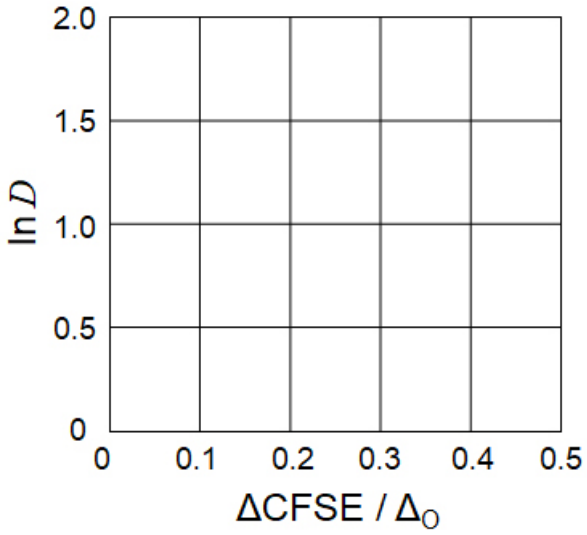
Pārejas metālu cietvielu ķīmija

A daļa

A.1 (6 pt)

Cr^{2+} : _____ Δ_O, Mn^{2+} : _____ Δ_O , Co^{2+} : _____ Δ_O

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)

_____

B daļa

B.1 (6 pt)

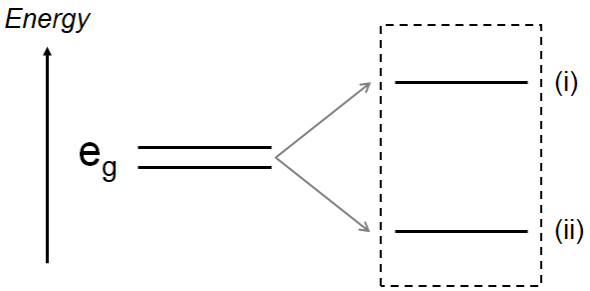
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

$l_x =$ _____ nm, $l_z =$ _____ nm

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

C daļa

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

LVA-4 C-7 C
Vladislavs Tiščenko

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	**36**
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

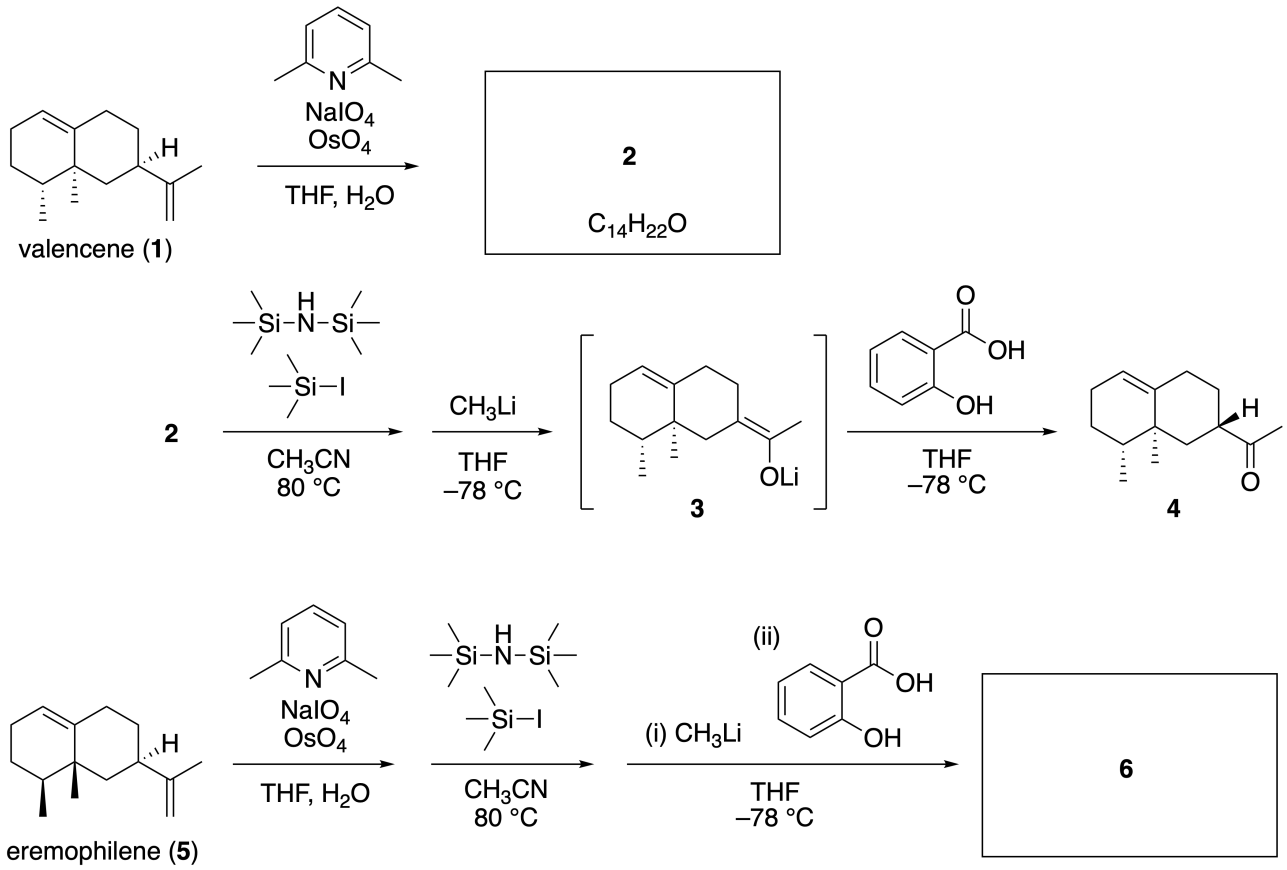
Linearifolianons ir dabasviela ar unikālu struktūru, kuru izolēja no *Inula linariifolia*. Sākot no valancēna (valencene) (**1**), vienā solī iegūst savienojumu **2**, kuru trīs soļu pārvērtībā caur savienojumu **3** pārveido par ketonu **4**. Eremofilēns (eremophilene) (**5**) tiek pārveidots par **6**,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

Q7-2

Latvian (Latvia)



Inula linariifolia



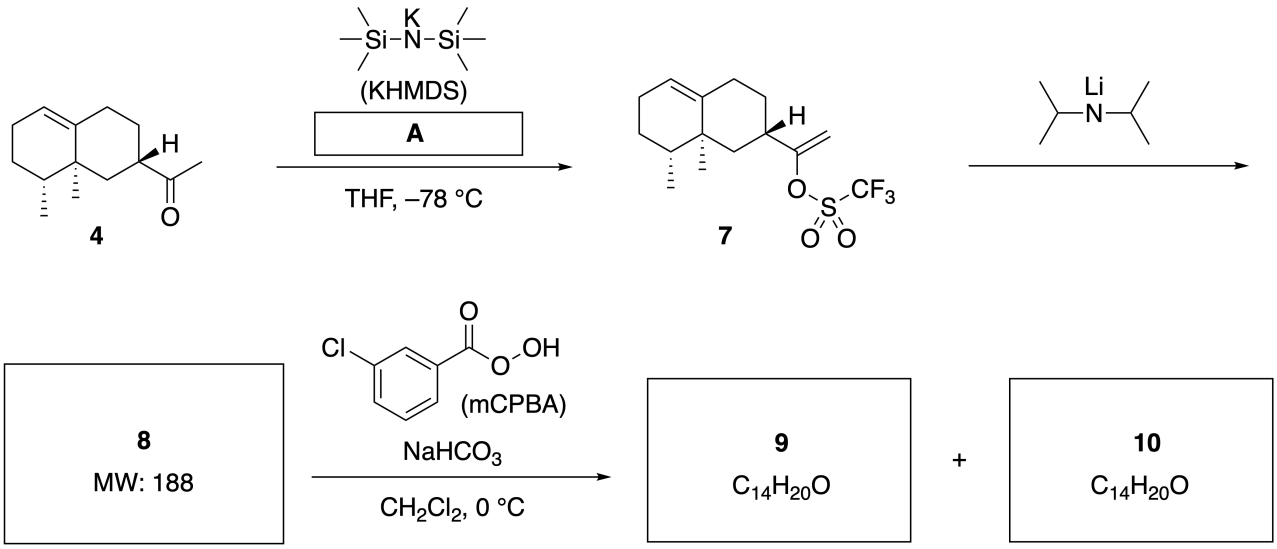
A.1 **Uzzīmē** savienojumu **2** un **6** struktūras, skaidri norādot stereoķīmiju, kur nepieciešams. 5pt

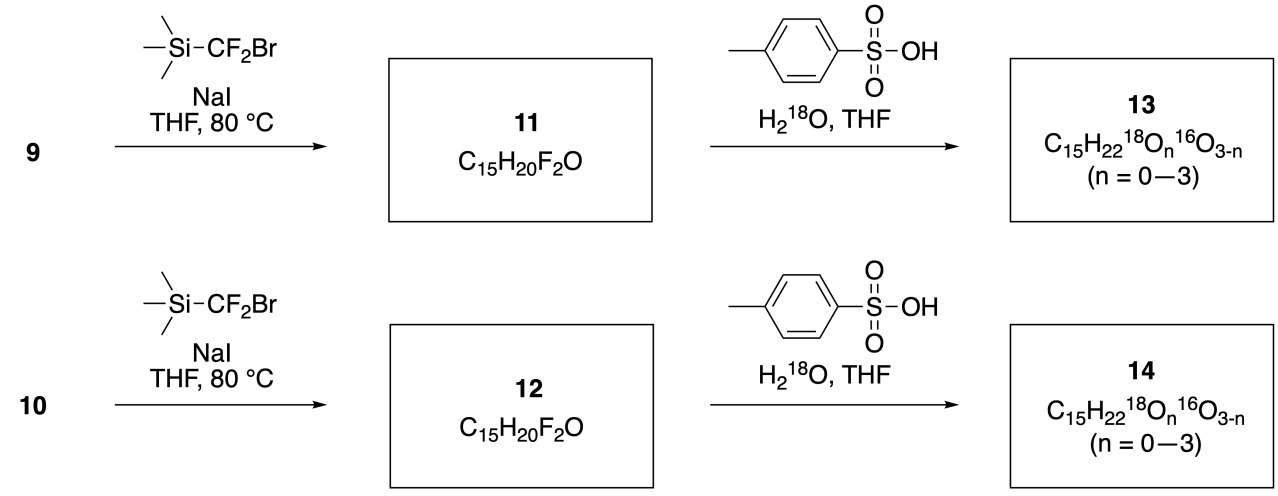
Tad ketonu **4** pārveido par esteri **15**. Savienojumā **8** (molmasa: 188) visi stereocentri ir tādi paši kā savienojumā **7**. Savienojumiem **9** un **10** ir pieci stereocentri un tie nesatur oglekļa-oglekļa dubultsaites.

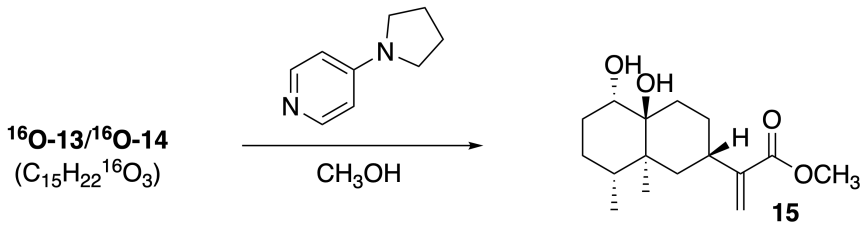
Q7-3

Latvian (Latvia)

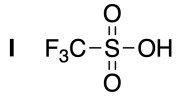
Pieņemiet, ka $H_2{}^{18}O$ tiek izmantots $H_2{}^{16}O$ vietā ^{18}O-iezīmēto-linearifolianonu **13** un **14** sintēzēs no **11** un **12** attiecīgi. Savienojumi **13** un **14** ir ^{18}O-iezīmētie izotopomēri. Neņemot vērā izotopu iezīmēšanu, gan **13**, gan **14** veido produktu **15** ar identisku stereoķīmiju.

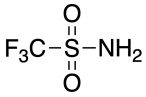


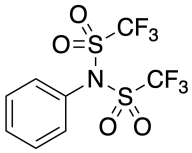


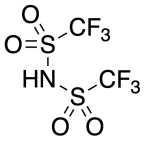


A.2 **<u>Izvēlies</u>** piemērotāko struktūru savienojumam **A**. 2pt

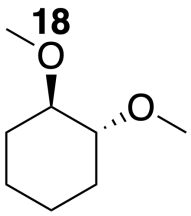
I 

II 

III 

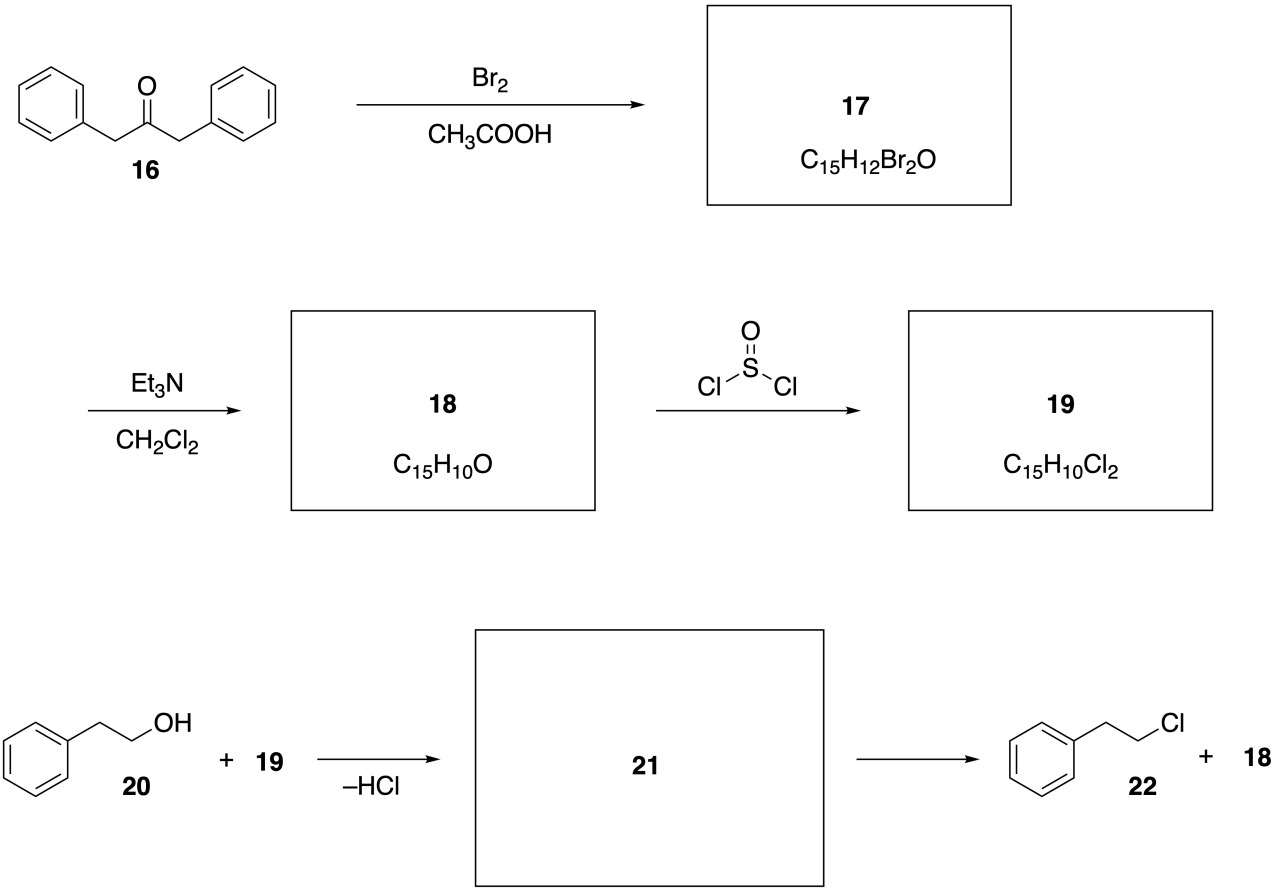
IV 

A.3 **<u>Uzzīmē</u>** savienojumu **8–14** struktūras un skaidri norādi stereoķīmiju, kur nepieciešams. Tāpat, **<u>norādi</u>** ieviestos ^{18}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}H NMR (CD_3CN, ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)
21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

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

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)

B daļa

B.1 (10 pt)

17 (2 pt)	**18** (2 pt)
19 (3 pt)	**21** (3 pt)

LVA-4 C-8 C
Vladislavs Tiščenko

IChO
Problem 8
Cover sheet

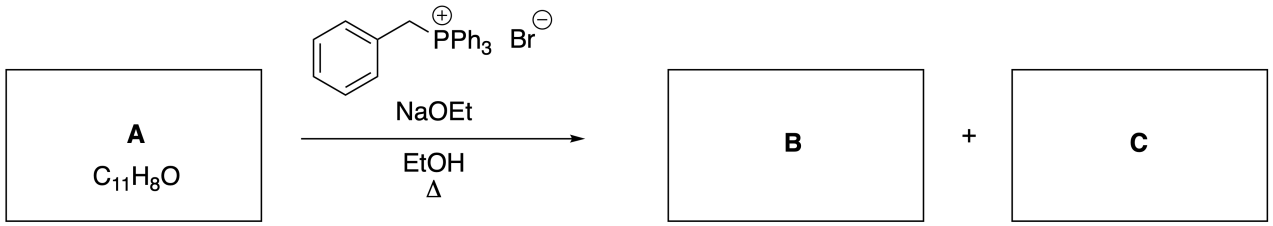
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

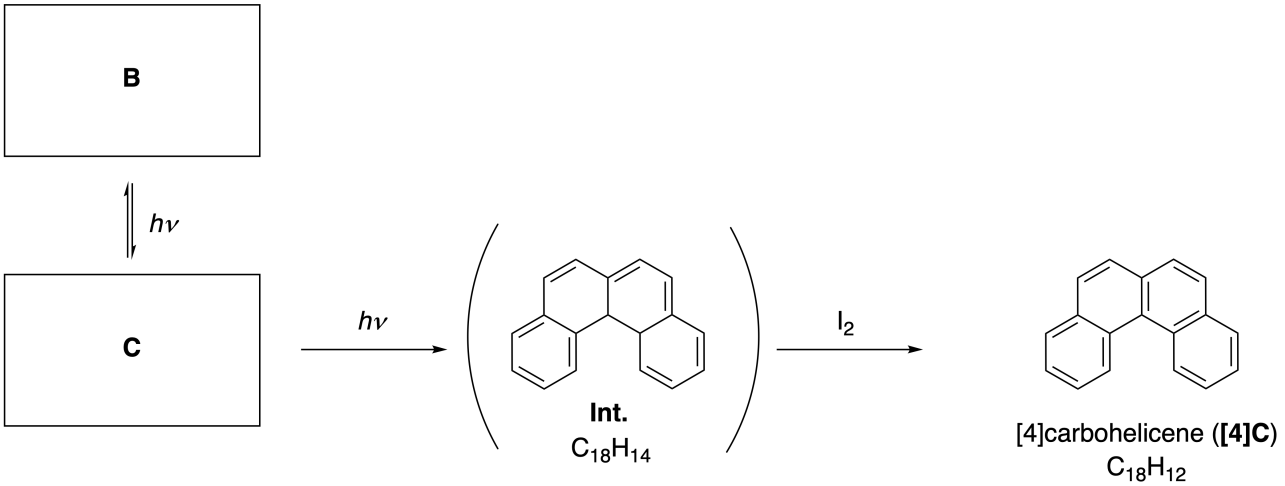
Dinamiskas organiskas molekulas un to hiralitāte

11 % no kopējā						
Jautājums	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Kopā**
Punkti	9	3	7	3	4	**26**
Rezultāts						

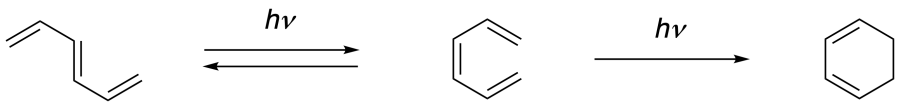
A daļa

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.



Q8-2

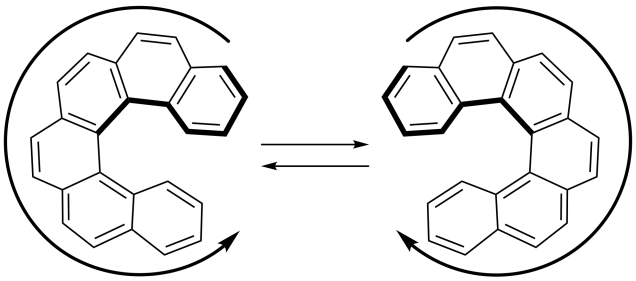
Latvian (Latvia)

Piezīme: 8. uzdevuma ietvaros, lūdzu, atbildēs zīmējiet vienkāršās un dubultās saites pamīšus kā norādīts piemēros ar karbohelicēniem. Neizmantojiet aplīšus konjugētu π 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}H KMR spektra ķīmiskās nobīdes savienojumam **D** ir norādītas zemāk. **Uzzīmējiet** savienojuma **D** struktūru. **[D** (δ, m.d. 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.



(*M*) (*P*)

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

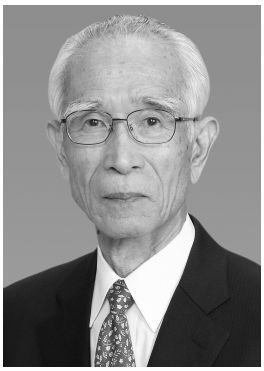
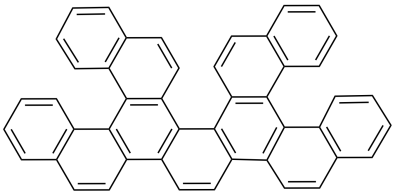


Foto īpašnieks: Japānas Balvas Fonds (The Japan Prize Foundation)

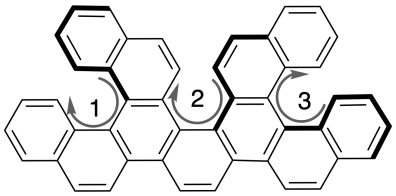
Q8-3

Latvian (Latvia)

Vairākkārtēji helicēni ir molekulas, kuras satur divas vai vairāk helicēna-tipa struktūras. Apskatot spirāles hiralitāti, 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.

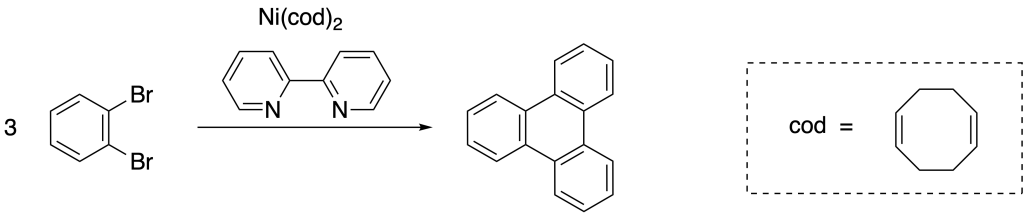


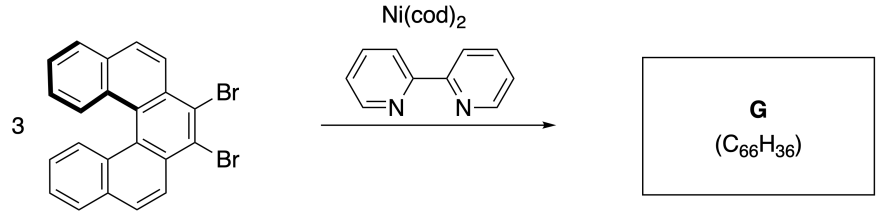
E



(1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

A.3 Niķeļa katalizētā 1,2-dibrombenzola trimerizācijā veidojas trifenilēns. Kad šo pašu reakciju veic ar **F** enantiomēru, (*P*)-**F**, tiek iegūts vairākkārtējs helicēns **G** ($C_{66}H_{36}$). Ņemot vērā, ka reakcijas laikā nenotiek pārvēršanās starp stereoizomēriem, **identificējiet visus** iespējamos **G** stereoizomērus, kas šādi var veidoties. Kā atsaucei, vienu izomēru uzzīmējiet pilnīgi, norādot hiralitāti kā piemērā augstāk, atzīmējot ar ciparim; pārējos stereoizomērus atzīmējiet ar ciparim 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*). 7pt

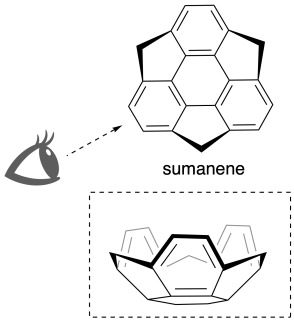




(*P*)-**F**

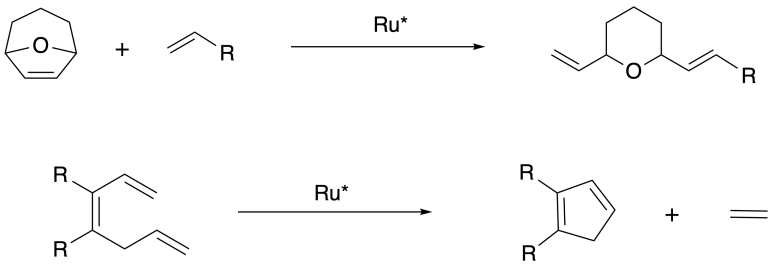
B daļa

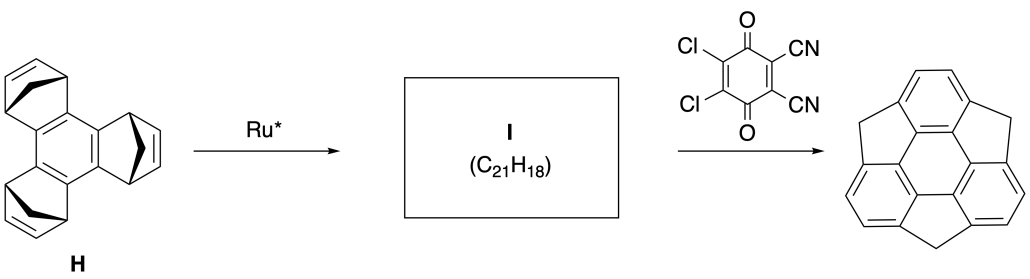
Sumanēns ir bļodas-formas ogļūdeņradis, kuru pirmoreiz atklāja Japānā 2003. gadā. Vārds ”sumanēns” iegūts no Sanskrita vārda ”suman”, kas nozīmē saulespuķe. Sumanēna sintēzi veica pēc reakciju shēmas, kas satur cikla atvēršanu un cikla aizvēršanas metatēzi.





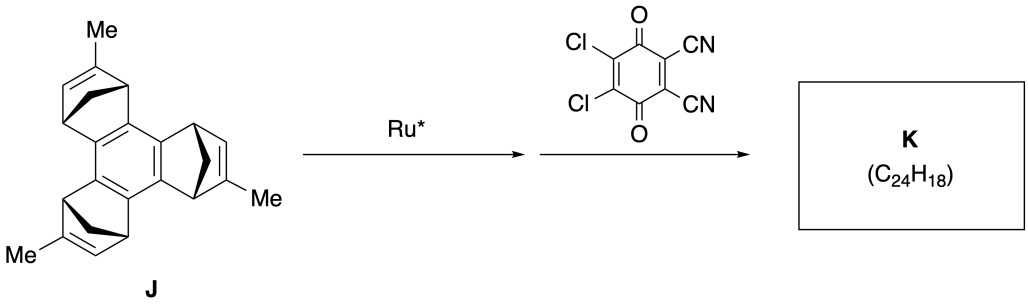
Attiecīgās metatēzes reakcijas, kuras katalizē rutēnija katalizators (Ru*), ir parādītas zemāk.





H

B.1	**<u>Uzzīmē</u>** starpsavienojuma **I** struktūru (tā stereoķīmija nav nepieciešama).	3pt



J

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

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)

A.3 (7 pt)

B daļa

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

LVA-4 C-9 C
Vladislavs Tiščenko

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

Q9-1

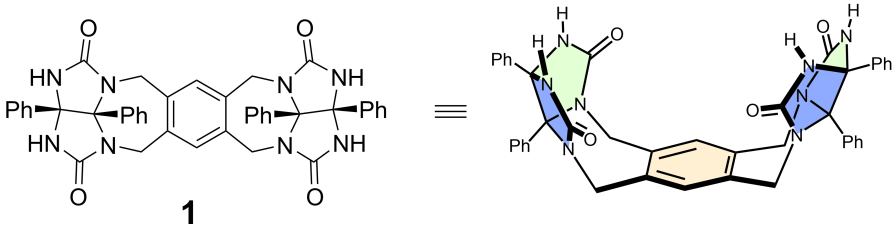
Patika un nepatika pret kapsulām

10 % no kopējā						
Jautājums	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Kopā**
Punkti	13	2	2	3	3	**23**
Rezultāts						

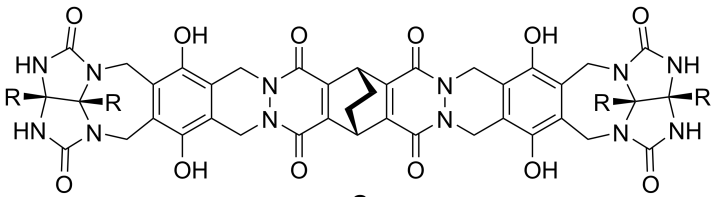
Labi bērni tā nedara, taču, ja sagrieztu tenisa bumbiņu pa vīlēm, to var sadalīt divās U-veida daļās.



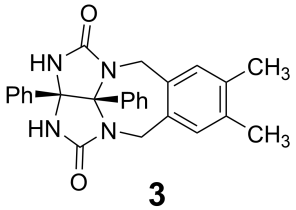
Balstoties uz šo ideju, savienojumi **1** un **2** tika sintezēti kā U-veida molekulas ar dažādiem izmēriem. Savienojumu **3** izveidoja salīdzināšanai ar savienojumu **1** un tika pētīta šo abu savienojumu iekapsulēšanas uzvedība.



1



2

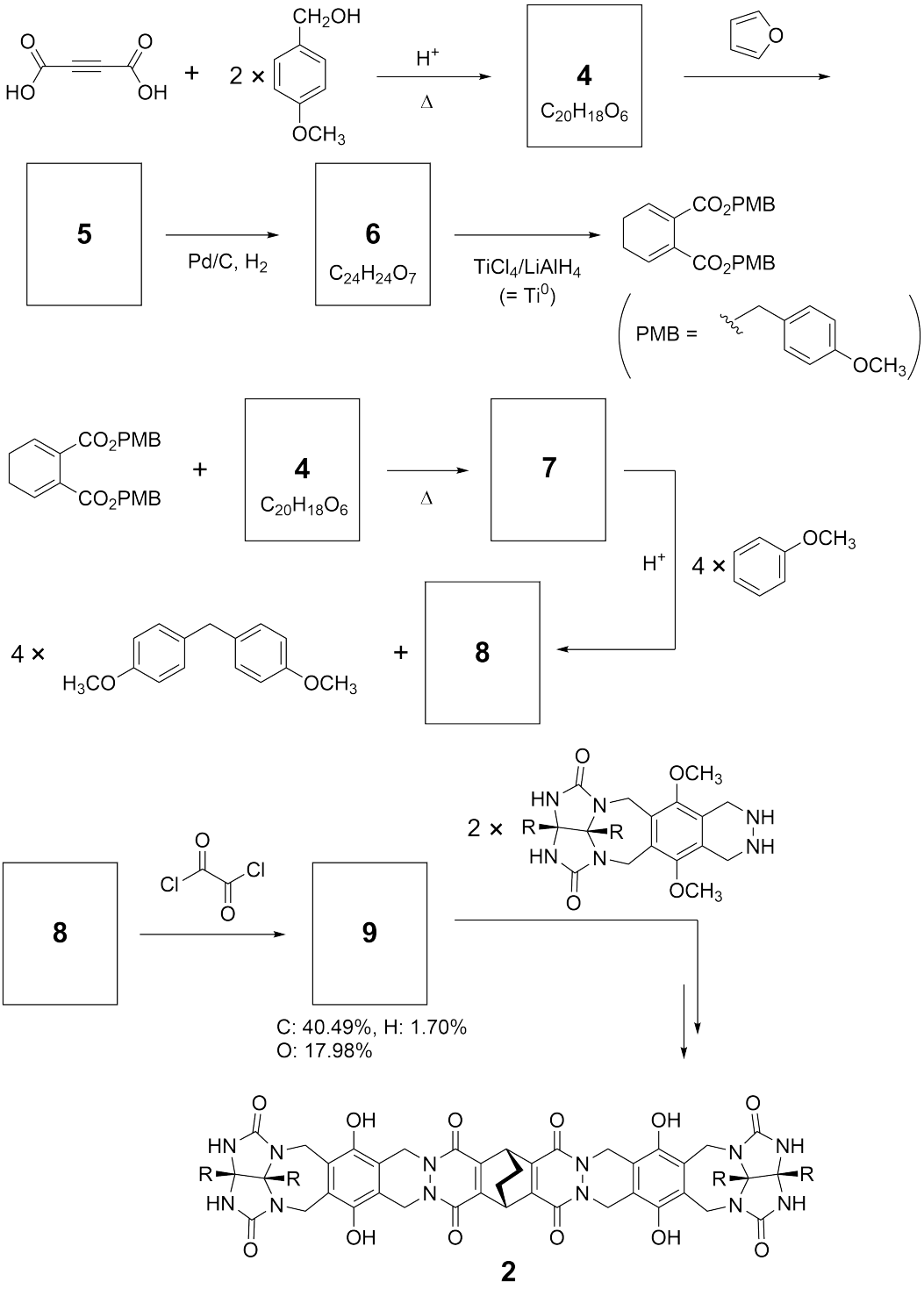


3

Q9-2

Latvian (Latvia)

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



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

Savienojuma **1** masspektrā tika skaidri novērots jona pīķis, kas atbilst tā dimēram ($\mathbf{1}_2$), taču jonu pīķis dimēram $\mathbf{3}_2$ netika novērots savienojuma **3** spektrā. ^{1}H KMR spektrā $\mathbf{1}_2$ 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 ($\mathbf{1}_2$) esošo ūdeņraža saišu skaitu.	2pt

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

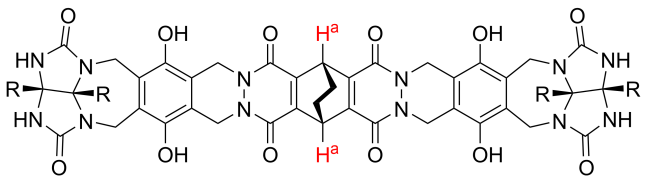
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z@}\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

Līdzsvara konstante Z iekapsulēšanai iekš $\mathbf{1}_2$ tiek aprakstīta šādi:

$$K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{Z@}\mathbf{1}_2]}{[\mathrm{Z}][\mathbf{1}_2]} \tag{2}$$

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

Savienojums **2** veido noturīgu un lielāku dimērisku kapsulu ($\mathbf{2}_2$). ^{1}H KMR spektrs savienojumam $\mathbf{2}_2$ 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.



2

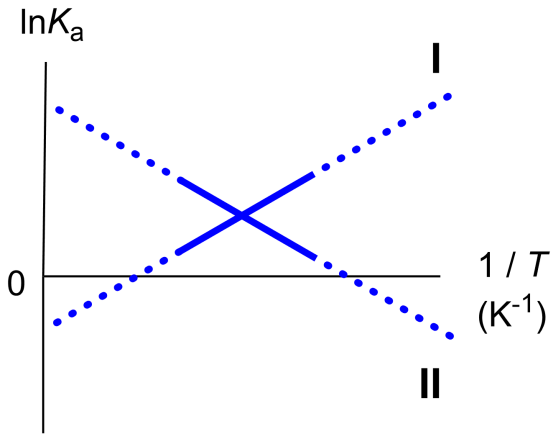
šķīdinātājs	δ (m.d.) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

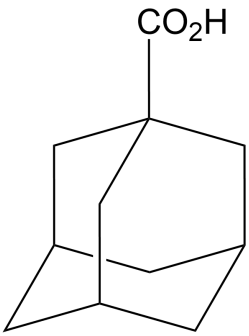
A.4 **<u>Nosaki</u>** skaitu C_6D_6 un C_6D_5F molekulām, kas ir iekapsulētas iekš $\mathbf{2}_2$ un dod katru H^a signālu. 3pt

^{1}H KMR mērījumi C_6D_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. [solvent@$\mathbf{2}_2$] apzīmē daļiņu, kas satur vienu vai vairākas šķīdinātāju molekulas.

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

Līdzīgi K_a vērtības CH_4 un $\mathbf{1}_2$ norādītas vienādojumā (2) pie dažādām temperatūrām C_6D_6, arī tika noteiktas ar ^{1}H KMR mērījumiem. Divu asociācijas konstanšu grafiki (kā ln K_a pret 1/T) ir parādīti zemāk.





AdA

Neviena C_6D_6 molekula nav iekapsulēta iekš $\mathbf{1}_2$. Līnijā **II**, entropijas izmaiņa (ΔS) ir (1) un entalpijas izmaiņa (ΔH) 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

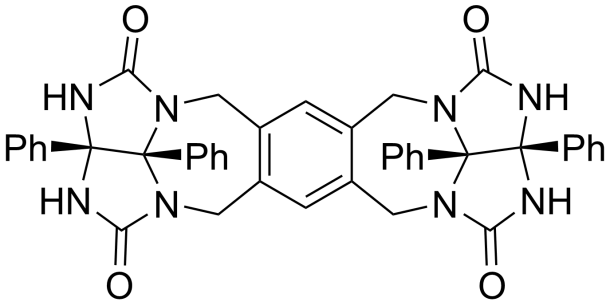
	A	B
(1)	pozitīva	negatīva
(2)	pozitīva	negatīva
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ un CH_4	$\mathbf{2}_2$ un AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ un CH_4	$\mathbf{2}_2$ un AdA

Patika un nepatika pret kapsulām

A.1 (13 pt)

4 (2 pt)	**5** (3 pt)
6 (2 pt)	**7** (2 pt)
8 (2 pt)	**9** (2 pt)

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

δ (m.d.) H^a	C_6D_6 skaits	C_6D_5F skaits
4.60 m.d.		
4.71 m.d.		
4.82 m.d.		

A.5 (3 pt)

(1) : _____ (2) : _____ (3) : _____

(4) : _____ (5) : _____