

NACIONĀLA UN STARPTAUTISKA MĒROGA PASĀKUMU ĪSTENOŠANA IZGLĪTOJAMO TALANTU ATTĪSTĪBAI

Kods: _____

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.

KĪMIJAS 64. OLIMPIĀDES
VALSTS POSMA 12. KLASES UZDEVUMI
Kopā: 90 punkti
1. uzdevums
Ja tantei būtu protoni, viņa būtu skābe
17 punkti

Saskaņā ar Arēniusa definīciju, skābes ir vielas, kas ūdens šķīdumos atšķēļ H^+ jonus, bet bāzes ir vielas, kas ūdens šķīdumos atšķēļ OH^- jonus. Arēniusa bāzes **A'** un skābes **B** reakcijā iegūst sāli **C** un ūdeni. Lai gan saka, ka **A'** pastāv tikai ūdens šķīdumos, patiesībā šādas vielas eksistence ir tikai nosacīta un saistīta ar Arēniusa bāzes definīciju. **A'** šķīdumu karsējot, no tā izdalās gāzveida viela **A**. Tīra **B** ir gāze, kurā ūdeņraža masas daļa ir 1,24%. Arī reakcija starp **A** un **B** gāzveida stāvoklī rodas **C**.

1. Uzraksti **A**, **A'**, **B** un **C** ķīmiskās formulas! (3p.)

2. Paskaidro, kādēļ **A'** eksistence ir formāla! No kā patiesībā sastāv **A'** šķīdums? (1p.)

Daudz pilnīgāku šķīdumos notiekošo pārvērtību aprakstu sniedz protolītu jeb Brensteda-Lauri teorija, saskaņā ar kuru skābe ir protonu H^+ donors, bet bāze – protonu akceptors. Reakcijā starp skābi un bāzi veidosies cita skābe un bāzē, konkrētāk, *sākotnējās* skābes konjugētā bāze un *sākotnējās* bāzes konjugētā skābe. Šī teorija ietver visas Arēniusa skābes un bāzes, kā arī daudzas citas daļiņas.

3. Vēlreiz atgriezīsimies pie reakcijas starp **A** un **B**. Uzraksti, kura daļiņa ir skābe, kura bāze, kā arī to, kāda skābe un kāda bāze rodas šo vielu reakcijā! (1p.)

4. Apskatī dotās reakcijas! Kuras no tām ir skābju bāzu reakcijas? Skābju-bāzu reakcijām norādi abus konjugēto skābju-bāzu pārus, paskaidrojot, kura ir skābe un kura bāze. (1,5p.)

- a. $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$
- b. $\text{C}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{OH}^-$
- c. $\text{Cu}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- d. $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Arī protolītu teorija visos gadījumos tomēr nav izmantojama, jo apskata tikai skābes un bāzes, kas saistītas ar protonu pārneši. Vēl pilnīgāku skatījumu sniedz Luisa skābju un bāzu teorija, saskaņā ar kuru skābes ir elektrona pāra akceptori, bet bāze – elektrona pāra donors.

5. Identificē, kuras daļiņas ir skābe un bāze **A** un **B** reakcijā? Izvēli paskaidro Luisa skābju un bāzu teorijas terminoloģijā. (1p.)

Kā piemērus reakcijām starp Luisa skābēm un bāzēm varam apskatīt vielas **D** reakciju ar **A**. **D** ir no diviem 2. perioda elementiem veidota bināra viela, kurā neizpildās okteta likums, un kurā vieglākā elementa masas daļa ir 15,94%. Šajā reakcijā iegūst aduktu **E**.

6. Uzraksti **D** un **E** ķīmiskās formulas, nosaki, kura viela aprakstītajā reakcijā ir bāze un kura – skābe. (2p.)

7. Uzzīmē **A**, **D** un **E** Luisa struktūrformulas, kā arī precīzi uzzīmē un apraksti šo molekulu telpisko formu. (1,5p.)

8. Saskaņā ar šo teoriju, skābju-bāzu reakcija ir arī komplekso jonu, piem., $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ veidošanās. Attēlo šī jona ģeometrisko uzbūvi un uzraksti, kas ir skābe un kas bāze tā veidošanās reakcijā no brīva metāla katjona un ūdens. (1p.)

Daļa no tā saucamajām superskābēm – skābēm, kas ir stiprākas nekā tīra sērskābe – veidojas reakcijās starp Luisa skābi un bāzi. Tā **D** attiecībā 1:1 reaģējot ar kādu vāju bet ļoti korozīvu un reaģētspējīgu Arēniusa skābi **G**, iegūst superskābe **F**, kas atbilst Arēniusa skābes definīcijai un satur bināru anjonu. Tā kā superskābes brīvais protons ir pārāk nestabils, tas solvatējas, un ūdens šķīdumā **F** korektāk būtu pierakstīt ar solvatētu protonu kā **F'**, savukārt tīrā **G** šķīdumā kā **F''**.

Kods: _____

9. Uzraksti **G**, **F**, **F'** un **F''** ķīmiskās formulas! Nosaki, kas reakcijā starp **D** un **G** ir bāze un kas – skābe! (3p.)

10. Nosaki, kāda ir **F'** anjona un katjona telpiskā forma. (1p.)

11. Arī protona solvatēšanās (t.sk. hidratācija) atbilst skābju-bāzu reakcijai. Paskaidro, pēc kādas teorijas! Kas šajā reakcijā ir skābe un kas bāze? (1p.)

2. uzdevums

Smakojošās problēmas

11 punkti

Vilnis analizēja paraugu **1**, un noskaidroja, ka tas ir binārs zeltaini spīdīgs metālu **X** saturošs ķīmiskais savienojums **A**. Viņš apstrādāja šo savienojumu ar sālsskābi un novēroja gāzes **B** ar asu nepatīkamu smaku izdalīšanos, kā arī dzeltenīgu, ūdenī nešķīstošu nogulšņu **C** veidošanos. **C** šķīst nepolāros šķīdinātājos un ir veidots no viena elementa atomiem. Iegūtajam vielu **D** saturošajam šķīdumam pievienojot nātrija hidroksīdu, radās zaļganā **X** saturošas nogulsnes **E**, kas gaisa klātienē pārvēršas sarkanīgās nogulsnēs **F**. Zināms, ka **X** masas daļa savienojumā **E** ir 62,15%, bet savienojumā **A** tā ir 46,55%.

1. Uzraksti metāla **X** un vielu **A** – **F** ķīmiskās formulas! (4,5p.)

2. Kādas ir elementu oksidēšanās pakāpes savienojumā **A**, un metāla oksidēšanās pakāpe savienojumos **E** un **F**? (1,5p.)

3. Uzraksti **A** reakcijas ar sālsskābi ķīmisko vienādojumu. Kurš elements oksidējas, kurš reducējas? (1,5p.)

Tad Vilnim uz analīzēm tika iesniegts paraugs **2**. Vilnis noskaidroja, ka vienīgais paraugā ietilpstošais metāls ir **X**. Vilnis 10,0 g šī parauga apstrādāja ar sālsskābi. Šajā procesā ieguva tikai **D** šķīdumu un gāzi **B**. Izdalītās gāzes **B** tilpums (n.a.) bija 1,403 L. Tāpat Vilnis noteica, ka masa nogulsnēm **E**, ko iegūst, **D** šķīdumam inertā atmosfērā pievienojot nātrija hidroksīdu, bija 11,25 g.

4. Nosaki kāda vai kādas vielas atradās analizētajā paraugā! Savu atbildi pamato ar aprēķiniem! (3p.)

5. Kādēļ nātrija hidroksīda pievienošana tika veikta inertā atmosfērā? (0,5p.)

Kods: _____

3. uzdevums

Izšķīdini mani

11 punkti

Līdzsvaru, kas pastāv starp mazšķīstošu savienojumu A_aB_b un tā joniem, apraksta šķīdības konstante K_{sp} , kas gadījumā, kad stehiometriskie koeficienti saskan ar pretējā jona lādiņu, ir:

$$[A^{+b}]^a[B^{-a}]^b = K_{sp}$$

Noteiktā temperatūrā piesātinātā šķīdumā jonu koncentrāciju reizinājums vienmēr būs vienāds ar K_{sp} . Ja tīrā ūdenī tiek šķīdināta tikai un vienīgi viela A_aB_b , no jonu koncentrācijas var noteikt klasiski lietoto tīras vielas šķīdību.

Kālija hidroģēntartrāts (KHTart) ir mazšķīstošs vīnskābes ($C_4H_6O_6$) sāls, kas tiek izmantots gan pārtikas rūpniecībā, gan arī mēdz izkristalizēties vīna izturēšanas vai glabāšanas laikā. Tā šķīdības konstante ir:

$$K_{sp} = [K^+][HTart^-]$$

Šķīdumā esošo hidroģēntartrāta jonu koncentrāciju vienkārši iespējams noteikt, titrējot ar nātrija hidroksīdu, kā indikatoru izmantojot fenolftaleīnu.

Nēma tīru kālija hidroģēntartrātu, to šķīdināja ūdenī, iegūstot piesātinātu šķīdumu. Neizšķīdušās nogulsnes nofiltrēja, un 10,0 mL šķīduma (filtrāta) titrēja ar 0,0200 M nātrija hidroksīdu fenolftaleīna klātienē, šķīduma krāsas maiņu novērojot, kad izmantoti 16,0 mL titranta.

1. Uzraksti titrēšanas reakcijas vienādojumu (Lieto apzīmējumus HTart⁻ u.tml.)! Aprēķini hidroģēntartrāta jonu koncentrāciju piesātinātā kālija hidroģēntartrāta šķīdumā! (1,5p.)

2. Aprēķini šīs vielas šķīdības konstanti K_{sp} , kā arī šķīdību ūdenī (g/L). *Citus iespējamās līdzsvarus un pārvērtības ignorē!* (1,5p.)

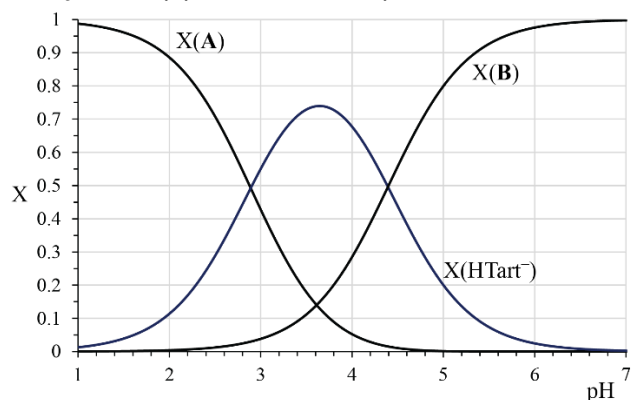
Šķīdības reizinājums K_{sp} ir līdzsvara konstante, kas noteiktā temperatūrā ar neizšķīdušu kālija hidroģēntartrātu līdzsvarā esošā šķīdumā būs identiska, neatkarīgo no tā, vai attiecīgie joni radušies šķīstot kālija hidroģēntartrātam, kā arī no tā, vai daļa no šķīdumā pārgājušajiem joniem nav pārvērtušies citā ķīmiskajā formā.

Kālija hidroģēntartrātu šķīdināja 0,200 M KCl šķīdumā, līdz iestājās līdzsvars. Neizšķīdušās nogulsnes nofiltrēja, un hidroģēntartrāta jonu koncentrāciju noteica, 10,0 mL šķīduma titrējot ar 0,0200 M nātrija hidroksīdu fenolftaleīna klātienē.

3. Aprēķini, cik lielu tilpumu titranta jāpievieno šajā gadījumā, lai sasniegtu stehiometrisko punktu? Aprēķini kālija hidroģēntartrāta šķīdību 0,200 M KCl šķīdumā (g/L)! *Ja nenoteici kālija hidroģēntartrāta K_{sp} vērtību, izmanto, ka tā ir $2,0 \cdot 10^{-3}$!* *Citus iespējamās līdzsvarus ignorē!* (2p.)

Patiesībā hidroģentartarāta jons šķīdumā iesaistās skābju-bāzu līdzsvaros, un var pārvērsties citās ķīmiskajās formās. Tev dots grafiks, kas attēlo hidroģentartarāta un no tā veidojošos daļiņu **A** un **B** mola daļas atkarību no šķīduma pH, ja to regulē citas ķīmiskās vielas.

4. Nosaki, kādas daļiņas atbilst **A** un **B**! Uzraksti ķīmisko reakciju vienādojumus, kas apraksta to veidošanos no hidroģentartarāta jona. (2p.)



5. Nosaki, pie kāda pH kālija hidroģentartarātam būs vismazākā šķīdība vidē, kurā pH regulē joni, kas papildus neietekmē šīs vielas šķīdību! (1p.)

6. Izmanto doto grafiku un nosaki, kāda ir kālija un hidroģentartarāta jonu koncentrācijas attiecība šķīdumā, kas iegūts, šķīdinot kālija hidroģentartarātu pie šīs pH vērtības! (1p.)

7. Izmanto 2. punktā noteikto K_{sp} vērtību un nosaki, kāda būs kālija hidroģentartarāta šķīdība (g/L) pie $pH = 2$! Ja nenoteici kālija hidroģentartarāta K_{sp} vērtību, izmanto, ka tā ir $2,0 \cdot 10^{-3}$! (2p.)

Kods: _____

4. uzdevums

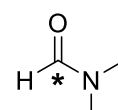
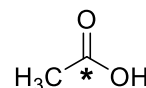
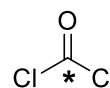
Zīmē – iezīmē

11 punkti

Jaunu zāļu izstrāde sastāv no vairākiem posmiem, tādiem kā mērķsavienojuma iegūšana, *in vitro* un *in vivo* testiem un citiem. Lai pārlicinātos par zāļu nekaitīgumu dzīvajos organismos, kā arī to metabolisma produktu uzbūvi, var tikt veikti pētījumi ar radioaktīvi iezīmētu zāļvielas izomēru. Radioaktīvā iezīmēšana ir zāļvielas izotopologa iegūšana jeb zāļvielas sintēze, vienu no atomiem aizvietojo ar citu tā paša elementa izotopu. Vienkāršākais piemērs tam ir ūdens (H_2O) un deitērija oksīds (D_2O jeb 2H_2O).

Organiskajā ķīmijā visbiežāk radioaktīvai iezīmēšanai tiek izmantoti 2H (D), 3H (T), ^{13}C , ^{14}C , ^{15}N , ^{18}O un ^{18}F . Savienojumi, kuri tiek izmantoti radioaktīvi iezīmētu savienojumu sintēzei parasti ir nelieli, jo to izmaksas būtiski pieaug, palielinoties savienojuma molmasai. Veicot radioaktīvi iezīmēta savienojuma sintēzi ir arī svarīgi ievadīt iezīmēto atomu molekulā pēc iespējas vēlākā sintēzes stadijā, tāpēc, ka, veicot sintēzi ar radioaktīvi iezīmētiem savienojumiem, visi sintēzes procesā radušies atkritumi ir rūpīgi jāsavāc un pareizi jāutilizē, kas palielina procesa izmaksas. Papildus tam, veicot reakcijas ar radioaktīvi iezīmētiem savienojumiem, iznākums var nesakrist ar to, ko sagaidītu no neiezīmēta savienojuma sintēzes, un pēc iespējas mazāk soļu veikšana ar radioaktīvi iezīmētiem savienojumiem var samazināt procesa izmaksas un palielināt iznākumu.

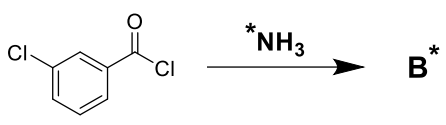
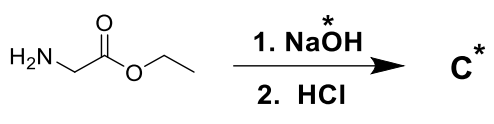
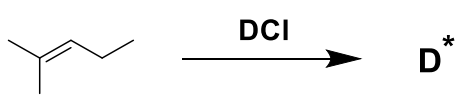
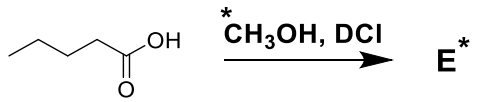
Šī uzdevuma veikšanai tev ir pieejami sekojošie pa labi dotie radioaktīvi iezīmētie reāģenti (ar zvaigznīti * norādīts, kurš ir iezīmētais atoms):



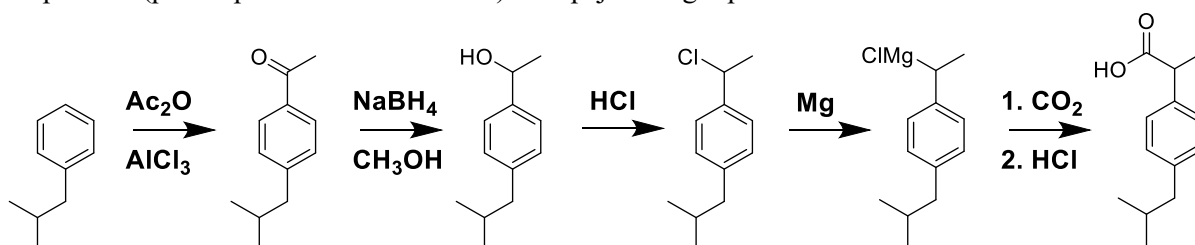
1. Izvēlies no dotajiem piemērotu reāģentu sekojošo radioaktīvi iezīmēto savienojumu sintēzei. (6p.)

Savienojuma sintēzes shēma	Reāģents

2. Zemāk dotas nepabeigtas sintēzes shēmas, uzzīmē sagaidāmā produkta struktūrformulu, skaidri norādot iezīmēto atomu! (4p.)

Savienojuma sintēzes shēmas sākums	Sagaidāmais produkts
	
	
	
	

Ibuprofēnu (plašāk pazīstams kā *Ibumetin*) ir iespējams iegūt pēc zemāk redzamās shēmas.



3. Ja Tev būtu nepieciešams iegūt ibuprofēnu, kas ir radioaktīvi iezīmēts (**Ibu***), tad kuru no sintēzes soļiem un kādā veidā izmainītu? (1p.)



Kods: _____

5. uzdevums

Gāze zem spiediena

9 punkti

Vienkāršu gāzveida vielu **A** laida pār sakarsētu cietu vienkāršu vielu **B**, iegūstot bezkrāsainu toksisku bināru gāzi **C**. Trauku ar tilpumu 1,00 L 25 °C temperatūrā uzpildīja ar gāzi **C**, sasniedzot spiedienu 105 kPa. Tālāk šo gāzi ievadīja 10,0 L kolbā, kurā atradās gaiss (78,1 mol% N₂, 21,0 mol% O₂ un 0,90 mol% Ar) 25 °C temperatūrā, p = 100,0 kPa. Kolbu karsēja 200 °C un novēroja baltas sīkdispersas bināras vielas **D** veidošanos (**B** masas daļa vielā **D** ir 43,64%). Pēc kolbas atdzesēšanas novēroja strauju spiediena kritumu un cietā produkta izskats bija mainījies, notiekot pārvērtībai uz baltu vielu **E**, kas ir plaši izmantota visai stipra skābe. Spiediens kolbā 25 °C temperatūrā bija samazinājies līdz 79,0 kPa.

1. Uzraksti vielu **A** – **E** ķīmiskās formulas un uzraksti visu notikušo ķīmisko reakciju vienādojumus! (5p.)

2. Aprēķini, kāds bija kolbā esošo gāzveida vielu sastāvs (moldaļās vai mol%) pēc atdzesēšanas. (1p.)

3. Aprēķini, kāda bija pēc reakcijas iegūtā **E** masa! (1p.)

Citā eksperimentā ar **C** uzpildīja reaktoru ar tilpumu 10,0 L 25 °C temperatūrā, sasniedzot spiedienu 22,0 kPa. Reaktorā ievadīja arī 6,40 g ūdens un to karsēja augstā temperatūrā. Šajā eksperimentā uzreiz radās viela **E**, un pēc atdzesēšanas tajā bija tikai cieta **E** un gāze **A**.

4. Uzraksti notikušās ķīmiskās pārvērtības vienādojumu un aprēķini, kāds bija spiediens reaktorā pēc tā atdzesēšanas līdz 25 °C temperatūrai! (2p.)

6. uzdevums

Viens, divi, daudz

11 punkti

Polimēri ir makromolekulāri savienojumi, kuri sastāv no liela skaita savstarpēji savienotu, vienādu elementārposmu, kas tiek saukti arī par monomēriem. Alkēnu polimerizācijas procesā izmantotais monomērs satur vismaz vienu dubultsaiti, kura reakcijas procesā tiek sašķelta, tās vietā veidojoties divām jaunām saitēm.

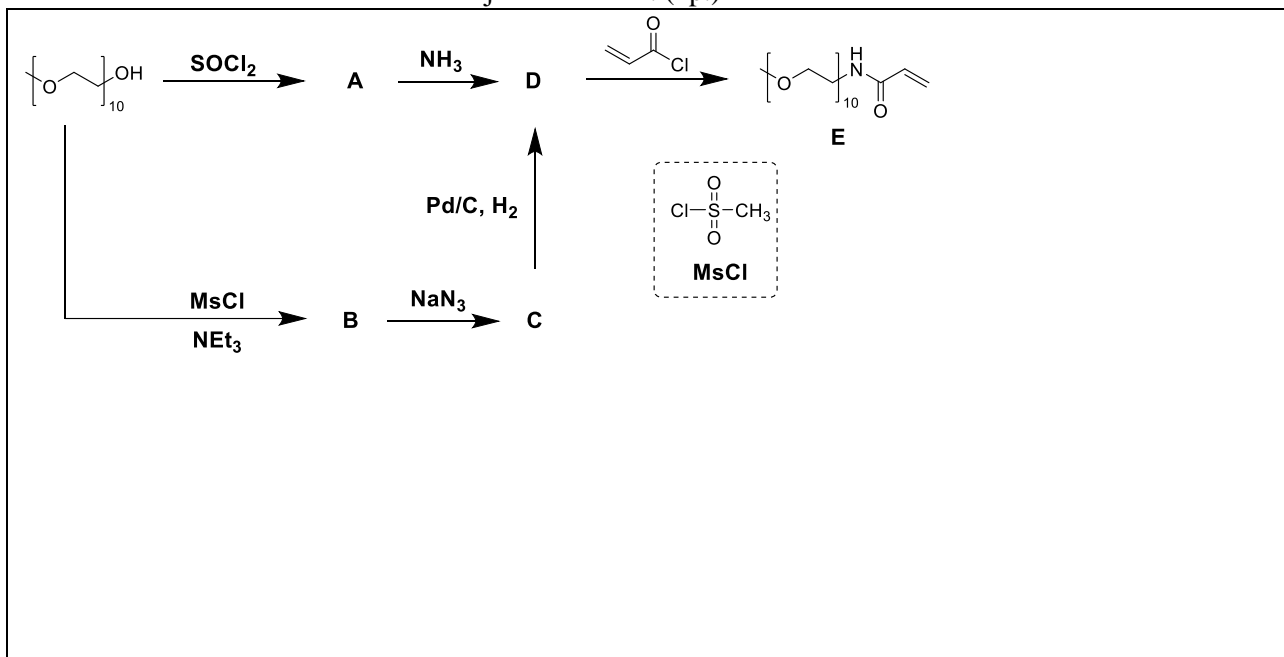
1. Tipisks polimērs, ko iegūst ar polimerizācijas metodi ir poli(vinilhlorīds). Tā iegūšanai izmantotais monomērs ir vinilhlorīds jeb hloretēns. Uzraksti šīs polimerizācijas reakcijas vienādojumu. (1p.)

Polikondensācijas reakcijā, savukārt, monomērs satur divas reaģētspējīgas grupas, kas var būt vienādas, vai atšķirīgas. Kā arī polikondensācijas procesā atšķēlas kāds mazmolekulārs savienojums kā ūdens vai hlorūdeņradis.

2. Plaši pazīstamu polimēru neilonu-6,6 iegūst tieši polikondensācijas reakcijās. To iegūst heksametilēndiamīnam (1,6-diaminoheksānam) reaģējot ar adipīnskābi (1,4-butāndikarbonskābi), reakcijas procesā izdaloties ūdenim. Uzraksti arī šīs polimerizācijas vienādojumu. (2p.)

Mūsdienās, savukārt, liela uzmanība tiek pievērsta polimēriem savienojumiem ar sarežģītāku uzbūvi. Medicīnā, lai uzlabotu zāļvielu piegādes sistēmas, tiek veikti pētījumi par dažādiem polimēriem ar telpisku uzbūvi, kā zvaigznes veida vai sarveida polimēriem. Šādus polimērus ir iespējams iegūt, ja polimerizācija izmantotais monomērs jau ir makromolekulārs savienojums jeb polimērs, tas tiek saukts arī par makromonomēru. Tā kā dzīvajos organismos reakciju vide ir ūdens, tad īpaši svarīgi, lai šie iegūtie polimēri būtu hidrofilī, to iespējams panākt, ja garās sānu ķēdes ir veidotas no poli(etilēnglikola).

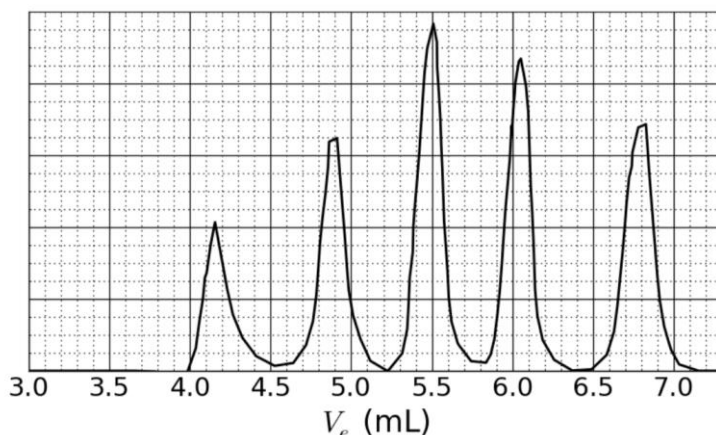
3. Zemāk redzama shēma kāda uz poli(etilēnglikola) pamata veidota makromonomēra **E** iegūšanai, uzzīmē struktūrformulas savienojumiem **A - D**. (4p.)



Kods: _____

4. Lai iegūtu sarveida polimēru, tika veikta makromonomēra (**E**) polimerizācija. Uzraksti šīs polimerizācijas reakcijas vienādojumu. (1p.)

Polimerizācijas reakcijās veidojas produktu maisījums, jo vienlaicīgi aug vairākas ķēdes, un atkarībā no tā, ar cik monomēriem tās ir izreaģējušas, mainās to izmērs un attiecīgi masa. Jo šaurāks šis masu sadalījums ir, jo labāks ir iegūtais polimērs. Polimēra izmēru sadalījuma noteikšanai var izmantot vairākas metodes, tomēr visbiežāk tā ir izmēru izslēgšanas hromatogrāfija (SEC). SEC procesā iegūtais polimēru maisījums tiek laists cauri kolonnai, kas satur porainu pildījumu. Šīs poras ir noteikta izmēra un, atkarībā no polimēra izmēra, polimērs var tajās iekļūt un tikt aizkavēts vai iet garām tām, tādējādi polimēru maisījums tiek sadalīts pēc izmēra no liela līdz mazam. Lai precīzi noteiktu polimēra izmēru, ir nepieciešams veikt SEC iekārtas kalibrāciju. Tās procesā tiek pagatavots polimēru maisījums, no vairākiem standartiem (zināma izmēra polimēriem) un iegūta zemāk redzamā hromatogramma (x ass - eluēšanas laiks, y ass – absorbcija; kolonnas eluenta plūsmas ātrums 1 mL/min).



5. Zināms, ka šajā standartā tika izmantoti polimēri ar masām 3, 30, 130, 700, 7000 kg/mol. Izmantojot datus no hromatogrammas un zinot to, ka polimēra molekulārā svara decimāllogaritms ir atkarīgs no eluēšanas laika, nosaki **4.** jautājumā iegūtā polimēra molekulāro svaru, ja tā eluēšanas laiks bija 6,13 min. (2p.)

6. Zinot **4.** jautājumā iegūtā polimēra molekulāro svaru, nosaki, kāda ir iegūtā polimēra polimerizācijas pakāpe (cik monomēri vidēji ir izreaģējuši, lai iegūtu polimēru ar šādu masu). Ja iepriekš neizdevās noteikt polimēra molekulāro svaru, pieņem, ka tas ir 31,5 kg/mol. (1p.)

7. uzdevums

Līknes nemelo

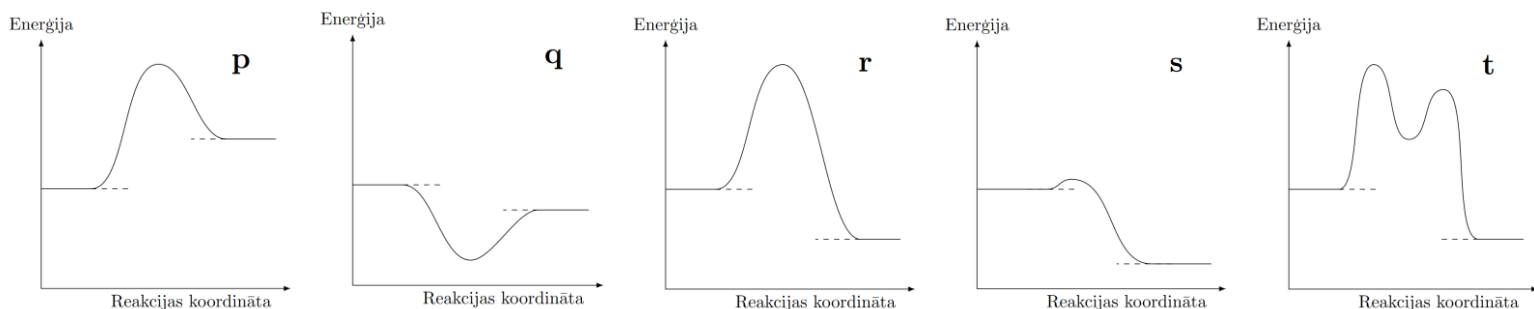
20 punkti

Jebkura ķīmiskā pārvērtība ir saistīta ar vielu enerģijas izmaiņām. Šo izmaiņu reakcijas gaitā (no izejvielām līdz produktiem) var attēlot reakcijas enerģētiskajā diagrammā.

1. Doti ķīmisko procesu *a–d* apraksti. Katram procesam izvēlies atbilstošu enerģētisko diagrammu (*p–t*) un uzraksti ķīmiskās reakcijas vienādojumu! (5,5p.)

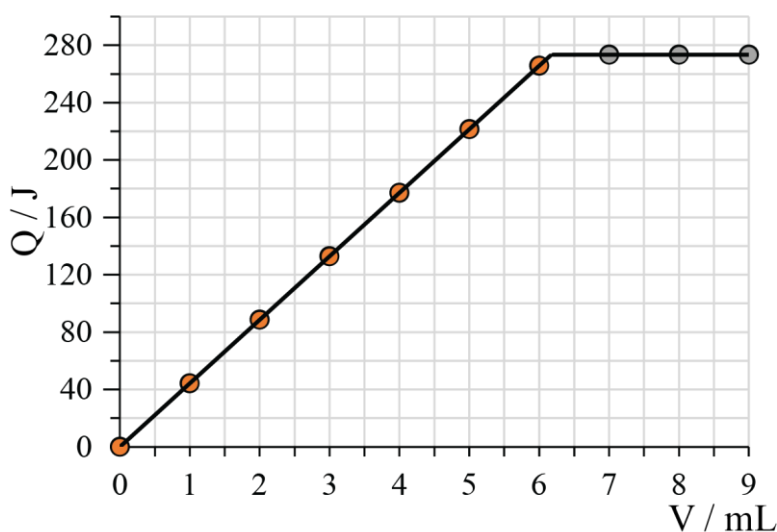
Atzīmē, kura enerģētiskā diagramma neatbilst nevienai reālai spontāni notiekošai reakcijai! (0,5p.)

	Apraksts	Atbilstošā diagramma, reakcijas vienādojums
a.	Cinka un sēra maisījumu nepieciešams uzkarstēt, lai sāktos reakcija. Kad tas ir izdarīts, maisījums uzliesmo, izdalot siltumu	
b.	Augstā spiedienā un temperatūrā notiek oglekļa dioksīda krekings – rodas produkti ar īsāku oglekļa ķēdi, piem., no butāna var iegūt etēnu. Lai process notiktu, pastāvīgi nepieciešams pievadīt siltumu.	
c.	Raketes dzinējā sajaucoties nesimetriskajam N,N-dimetilhidrazīnam ar slāpekļa(IV) oksīda dimēru praktiski momentāni notiek reakcija, veidojot gāzveida vielas un izdalot lielu daudzumu siltuma.	
d.	2-Metil-2-hlorpropāns ūdens vidē reaģē ar nātrija hidroksīdu nukleofilās aizvietošanas reakcijā. Sākotnēji veidojas starpsavienojums – karbkatjons. Karbkatjona tālākā reakcijā ar hidroksīdjonu veidojas reakcijas produkts.	



Reakciju enerģētiskās diagrammas ir vērtīga reakciju raksturojoša informācija. Diemžēl tiešā veidā tās nomērīt nav iespējams, savukārt ar kalorimetra palīdzību iespējams izmērīt reakcijas enerģijas mēru entalpiju ΔH , kas atbilst siltumam, kas tiek izdalīts vai patērēts reakcijas laikā.

Kādā eksperimentā laborants titrēja trimetilamīna ūdens šķīdumu ar 1,20 M HCl šķīdumu, reakciju veicot kalorimetrā un mērot izdalītā siltuma daudzumu. Atliekot pievienotā titranta tilpumu uz *x* ass un kopējo izdalītā siltuma daudzumu uz *y* ass, ieguva pa labi doto grafiku:



2. Uzraksti titrēšanas reakcijas vienādojumu! (1p.)

Kods: _____

3. Aprēķini a) sākotnējo trimetilamīna daudzumu šķīdumā un b) trimetilamīna neutralizācijas reakcijas entalpijas izmaiņu $\Delta_r H_{\text{neitr}}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). (2p.)

4. Vai ar veikto mērījumu pietiek, lai varētu aprēķināt N–H saites enerģiju? Izvēlies vienu vai vairākas pareizās atbildes! (1p.)
- Jā, jo šajā reakcijā veidojas N–H saite
 - Nē, jo šajā reakcijā ne tikai veidojas N–H saite, bet arī šķēļas H–Cl saite
 - Nē, jo šajā reakcijā N–H saite veidojas no H^+ jona, nevis no H atoma
 - Nē, jo reakcija tika veikta ūdens šķīdumā, nevis gāzveida fāzē

Vienkāršākos kalorimetros nemēra izdalītā siltuma daudzumu, bet tie nodrošina siltumizolāciju no apkārtējās vides un mērīta tiek maisījuma temperatūra kalorimetrā īstenota procesa gaitā.

Zināms, ka iepriekš aprakstītajā titrēšanā sākotnējā trimetilamīna šķīduma masa bija 10,0 g, savukārt 1,20 M HCl šķīduma blīvums ir 1,02 g/mL. Abu šķīdumu siltumietilpības ir aptuveni vienādas ar ūdens siltumietilpību $4,180 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Šķīduma sākotnējā temperatūra ir $25 \text{ }^\circ\text{C}$; titranta šķīdums visā procesa laikā paliek šādā temperatūrā.

5. Aprēķini par cik grādiem paaugstinājās šķīduma temperatūra, kad tika sasniegts titrēšanas stehiometriskais punkts. *Pieņem, ka siltumapmaiņa ar apkārtējo vidi nenotika.* (1p.)

Kalorimetriju var izmantot metālu kompleksu veidošanās pētīšanai. Zināms, ka Fe^{3+} joni ar tiocianātajoniem SCN^- veido kompleksus $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ un $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$, un šīs ir līdzsvara reakcijas. Dotas šo reakciju entalpijas izmaiņas:



Kalorimetrā $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ šķīdumam pievienoja KSCN šķīdumu. Pēc līdzsvara iestāšanās noteica šķīduma tilpumu, brīvo Fe^{3+} jonu koncentrāciju un brīvo SCN^- jonu koncentrāciju gala šķīdumā, kā arī izdalīto siltuma daudzumu. Eksperimentu atkārtoja vēlreiz ar citām reaģentu proporcijām un datus apkopoja tabulā.

Nr.	V, mL	$[\text{Fe}^{3+}]$, mol L ⁻¹	$[\text{SCN}^-]$, mol L ⁻¹	Q_{izd} , J
1.	100,0	$1,275 \cdot 10^{-4}$	1,128	498,5
2.	100,0	$1,115 \cdot 10^{-3}$	0,2885	419,5

6. Aprēķini abu augstāk doto kompleksveidošanās reakciju līdzsvara konstantes! (4p.)

7. Vai mērījumu rezultāti atšķirtos, ja $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ vietā lietotu identisku daudzumu FeCl_3 ? Kāpēc/kāpēc nē? (1p.)

8. Kāpēc kompleksveidošanās reakcijā izdalās siltums? Atzīmē precīzāko pamatojumu. (1p.)

- a. *Veidojas joni ar lielāku molmasu*
- b. *Samazinās kopējais jonu skaits šķīdumā*
- c. *Veidojas jaunas ķīmiskās saites*
- d. *Mainās jonu ģeometriskā uzbūve*

Pēc šo mērījumu rezultātiem var uzzināt arī iesaistīto vielu termodinamiskos parametrus. Dots jonu standartentropijas vērtības:

$$S^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}) = -278,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \qquad S^\circ(\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}) = 143,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

9. Aprēķini kompleksā jona $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+_{(\text{aq})}$ standartentropiju S° , ja zināms, ka augstāk aprakstītos eksperimentus veica 298 K temperatūrā. (3p.)