

NACIONĀLA UN STARPTAUTISKA MĒROGA PASĀKUMU ĪSTENOŠANA IZGLĪTOJAMO TALANTU ATTĪSTĪBAI

Kods: _____

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

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

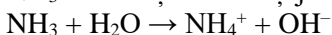
Saskaņā ar Arēniusa definīciju, skābes ir vielas, kas ūdens šķīdumos atšķel H^+ jonus, bet bāzes ir vielas, kas ūdens šķīdumos atšķel OH^- jonus. Arrēniusa bāzes **A'** un skābes **B** reakcijā iegūst sāli **C** un ūdeni. Lai gan saka, ka **A'** pastāv tikai ūdens šķīdumos, patiesībā šādas vielas eksistence 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.)

Vienīgā gaistošā bāze ir NH_3 , kas apzīmēta ar **A**, savukārt šīs vielas ūdens šķīdumos lietotais Arēniusa bāzes definīcijai atbilstošais pieraksta veids ir NH_4OH (**A'**). Skābes, kuras tīrā veidā ir gāzes, ir halogēnūdeņraži, no kuriem HBr (**B**) ir šāda ūdeņraža masas daļa. **C** ir NH_4Br .

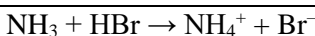
 2. Paskaidro, kādēļ **A'** eksistence ir formāla! No kā patiesībā sastāv **A'** šķīdums? (1p.)

NH_3 ūdens šķīdumā daļēji reaģē ar ūdeni:



Reakcijas produkti ir $NH_4^+ + OH^-$, taču a) tie šķīdumā veidojas ļoti nelielā daudzumā, un b) tie ir šķīdumā esoši joni, kas neveido ķīmisko vielu, ja, piem., ūdens šķīdumu ietvaicē.

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.)


Skābe ir HBr , no tās rodas konjugētā bāze Br^- .

Bāze ir NH_3 , no tās rodas konjugētā bāze NH_4^+ .

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.)

Saskaņā ar protolītu teoriju, skābju bāzu reakcijās notiek protona pārnese no skābes uz bāzi. No dotajām reakcijām tam atbilst a., b. un d.

- a. HNO_3 (P1 skābe) + H_2O (P2 bāze) \rightarrow H_3O^+ (P2 konjugētā skābe) + NO_3^- (P1 konjugētā bāze)
- b. C_2O_4^- (P1 bāze) + H_2O (P2 skābe) \rightarrow HC_2O_4^- (P1 konjugētā skābe) + OH^- (P2 konjugētā bāze)
- c. Nav
- d. $2\text{H}_2\text{O}$ (P1 skābe un P2 bāze) \rightarrow H_3O^+ (P2 konjugētā skābe) + OH^- (P1 konjugētā bāze)

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.)

NH_3 ir elektrona pāra donors, tātad bāze. Luisa skābe, savukārt ir H^+ jons, jo reakcijā ar amonjaku tas ir elektrona pāra akceptors.

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.)

No 2. perioda nemetāliem struktūras, kurās neizpildās okteta likums, veido Li (veido 1 ķīmisko saiti), Be (veido 2 ķīmiskās saites) un B (veido 3 ķīmiskās saites), ko apzīmēsim ar Y. Pārējie savienojumi veido molekulas, kurās okteta likums izpildās. Apskatam, kurš no elementiem Y atbilst uzdevuma nosacījumiem, meklējot derīgu elementu X savienojumā YX_z .

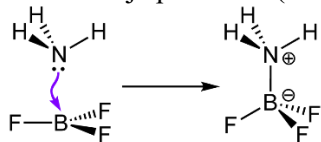
$$w_Y = \frac{A(Y) \cdot 100}{A(Y) + zA(X)}$$

$$A(X) = \frac{A(Y) \cdot (100 - w_Y)}{z \cdot w_Y}$$

Elements	Formula	z	A(X)
Li	LiX	1	36.6
Be	BeX_2	2	23.8
B	BX_3	3	19.0

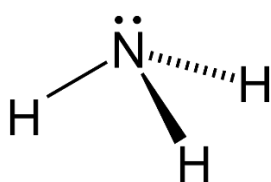
Vienīgais uzdevuma nosacījumiem atbilst B un tā savienojums BF_3 , kas arī ir viela **D**.

E ķīmiskā formula līdz ar to ir NH_3BF_3 , kurā amonjaka elektronu pāris (tātad NH_3 ir Luisa bāze) ievietojas bora tukšajā p orbitālē (tātad BF_3 ir Luisa skābe).

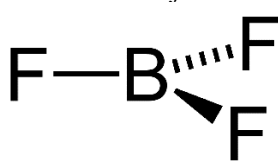


7. Uzzīmē **A**, **D** un **E** Luisa struktūrformulas, kā arī precīzi uzzīmē un apraksti šo molekulu telpisko formu. (1,5p.)

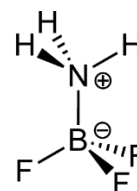
Luisa struktūrformulas un telpiskās formas raksturojums:



trigonāla piramīda



trigonāla planāra

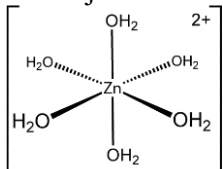


divi ar virsotnēm viens otram pretī novietoti tetraedri

Kods: _____

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.)

Šī reakcija ir:
 $\text{Zn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
Veidojoties koordinācijas savienojumiem, Luisa bāze ir ūdens, jo tā ir elektronu pāra donors, savukārt Luisa skābe ir metāla joni, jo tie ir elektronu pāru akceptori (pārejas metāliem donorā saite veidojas, izmantojot tukšās d orbitāles).



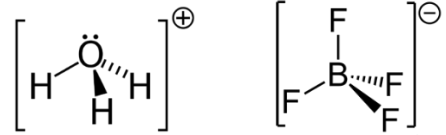
Jons ir oktaedrisks

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''**.

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

G Aprakstam atbilst HF, kas ir vāja un ļoti korozīva skābe, turklāt ar BF_3 veido bināru anjonu, jo satur fluoru. Reaģējot attiecībā 1:1 iegūst HBF_4 (**F**), kura disociējot veido protonu H^+ un bināru anjonu BF_4^- . Šajā reakcijā Luisa skābe ir BF_3 , jo tā ir elektronu pāru akceptors, savukārt Luisa bāze (elektronu pāra donors) ir F^- jons vai nedisociējusi HF, kas reakcijas brīdī atšķēļ protonu. Ūdenī protons reaģē ar ūdens molekulu, veidojot hidroksonija jonu $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$, līdz ar ko **F'** = $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{BF}_4^-]$, savukārt HF protons reaģē ar šo molekulu $\text{H}^+ + \text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{F}^+$, līdz ar ko **F''** = $[\text{H}_2\text{F}^+][\text{BF}_4^-]$.

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



trigonāla piramīda tetraedriska

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

Protona solvatēšanās, piem., hidratācija $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ neatbilst protona pārnesei reakcijai, jo protons jau ir atdalījies (tam reakcijā nav konjugētās bāzes). Līdz ar to šī reakcija atbilst skābju-bāzu reakcijai pēc Luisa teorijas, kur ūdens ir Luisa bāze (elektronu pāra donors), bet protons – Luisa skābe (elektronu pāru akceptors).

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 zaļganas **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.)

Pēc apraksta var secināt, ka **C** ir sērs S, savukārt **E** ir $\text{Fe}(\text{OH})_2$, **F** ir $\text{Fe}(\text{OH})_3$, tātad **X** ir Fe. To, ka **X** ir dzelzs, varam atrast, izmantojot, ka **X** masas daļa nešķīstošā hidroksīdā $\text{X}(\text{OH})_z$ ir 62,15%:

$$w_X = \frac{A_X \cdot 100}{A_X + z \cdot M_{\text{OH}}}$$

$$A_X w_X + z \cdot M_{\text{OH}} w_X = A_X \cdot 100$$

$$A_X = \frac{z \cdot M_{\text{OH}} w_X}{100 - w_X}$$

Aprēķinam atommasas vērtības pie dažādām z vērtībām, apskatot iespējamus metālus:

z	A_M		z	A_M	
1	27.9	–	5	139.6	(La)
2	55.8	Fe	6	167.5	(Er)
3	83.7	–	7	195.4	(Pt)
4	111.7	(Cd)	8	223.3	–

Vislabākā atbilstība ir **Fe** pie korektas oksidēšanās pakāpes, kas arī citādi atbilst uzdevuma nosacījumiem. Citi metāli atbilst sliktāk un neveido atbilstošās stehiometrijas hidroksīdus.

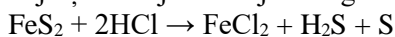
Skaidrs, ka **A** satur Fe un S, un izmantojot masas daļu, atrodam, ka **A** formula ir FeS_2 (pirīts). Pārējās vielas attiecīgi ir **B** = H_2S un **D** = FeCl_2 .

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

Savienojumā FeS_2 Fe oksidēšanās pakāpe ir +2, S tā ir –1. Fe oksidēšanās pakāpe $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ir +2 un $\text{Fe}(\text{OH})_3$ +3.

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

Šajā ķīmiskajā reakcijā sērs gan oksidējas, gan reducējas.



Tad Vilnim uz analizēm 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.)

Varam aprēķināt izdalītā H_2S un iegūtā FeCl_2 daudzumu (kas būs vienāds ar nogulšņu $\text{Fe}(\text{OH})_2$ daudzumu).

$$n(\text{H}_2\text{S}) = \frac{V}{V_0} = \frac{1,403}{22,4} = 0,06263 \text{ mol}$$

$$n(\text{FeCl}_2) = n(\text{Fe}(\text{OH})_2) = \frac{m}{M} = \frac{11,25}{89,87} = 0,1252$$

Redzams, ka paraugā Fe un S ir daudzumu attiecībā 2:1, taču šāds savienojums neeksistē. Tāpat varam pārlielināt, ka šo elementu kopējā masa būs tikai $m = 55,85 \cdot 0,1252 + 32,06 \cdot 0,06263 = 9,00 \text{ g}$.

Kods: _____

Tā kā vienīgais sēru saturošais savienojums, kas tiek iegūts, paraugā būtu jāietilpst dzelzs sulfīdam FeS. Tā masa attiecīgi ir $m = n \cdot M = 0,06263 \cdot 87,91 = 5,506$ g.

Tāpat bez H₂S reakcijā radās tikai FeCl₂ šķīdums. Lai tā būtu, paraugā vēl var ietilpt dzelzs (II) hidroksīds vai oksīds. Noteiksim, kāda, pieņemot ka tas ir viens no šiem savienojumiem, ir meklētā savienojuma atlikušās daļas molmasa, zinot, ka savienojuma daudzums ir $0,1252 - 0,06263 = 0,06257$ mol

$$n_{sav} = \frac{m}{M_{Fe} + M_{atlik}}$$
$$M_{atlik} = \frac{m - n_{sav} \cdot M_{Fe}}{n_{sav}} = \frac{4,494 - 0,06257 \cdot 55,85}{0,06257} = 16,0 \text{ g/mol}$$

Tātad otrs savienojums ir FeO.

Varam arī pārliecināties, ka ja visa "pietrūkstošā" masa pieder O, tas ir vajadzīgajā daudzumā:

$n = m/M = 1,00/16,0 = 0,0625$ mol.

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

Skābekļa klātienē notiktu daļēja pārvērtība par Fe(OH)₃, veicot eksperimentu inertā atmosfērā šāda reakcija nenotiek.

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 hidrogēntartrāts (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:

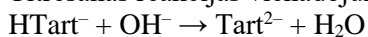
$$K_{sp} = [K^+][HTart^-]$$

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

Nēma tīru kālija hidrogēntartrātu, 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 hidrogēntartrāta jonu koncentrāciju piesātinātā kālija hidrogēntartrāta šķīdumā! (1,5p.)

Titēšanas reakcijas vienādojums ir:

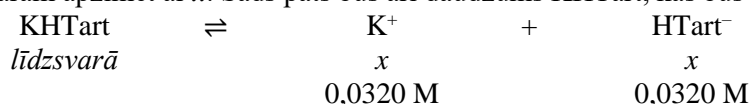


Redzams, ka reakcija notiek attiecībā 1:1, tātad $C_1V_1 = C_2V_2$

$$C(HTart^-) = \frac{C(NaOH)V(NaOH)}{V(HTart^-)} = \frac{0,0200 \cdot 16,0}{10,0} = 0,0320 \text{ M}$$

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

Tā kā šķīdums veidojās, tīrā ūdenī šķīstot KHTart, tad tajā ir identisks daudzums K^+ un $HTart^-$ jonu, ko vispārīgā gadījumā varam apzīmēt ar x . Šāds pats būs arī daudzums KHTart, kas būs izšķīdis ūdenī.



$$K_{sp} = [K^+][HTart^-] = x^2 = (0,0320)^2 = 0,00102 = 1,02 \cdot 10^{-3}$$

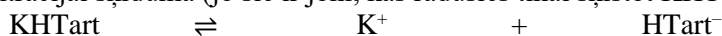
1 L šķīduma tātad ir izšķīduši 0,0320 M KHTart, kura masa ir $0,0320 \cdot 188,1 = 6,02 \text{ g/L}$

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

Kālija hidrogēntartrātu šķīdināja 0,200 M KCl šķīdumā, līdz iestājās līdzsvars. Neizšķīdušās nogulsnes nofiltrēja, un hidrogēntartrāta 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 hidrogēntartrāta šķīdību 0,200 M KCl šķīdumā (g/L)! *Ja nenoteici kālija hidrogēntartrāta K_{sp} vērtību, izmanto, ka tā ir $2,0 \cdot 10^{-3}$!* *Citus iespējamus līdzsvarus ignorē!* (2p.)

KCl ir stiprs elektrolīts, līdz ar to šķīdumā pirms pievienoja KHTart $C(K^+) = 0,200 \text{ M}$. Šķīstot KHTart šķīdumā papildus pāriet identisks K^+ un $HTart^-$ jonu daudzums, un šajā gadījumā KHTart šķīdība atbildīs tieši Tart⁻ jonu koncentrācijai šķīdumā (jo šie ir joni, kas radušies tikai šķīstot KHTart).



Kods: _____

sākumā	0,2000	0
no KHTart	+x	+x
kopā līdzsvarā	0,2000 + x	x

$$K_{sp} = [K^+][HTart^-] = (0,200 + x)(x) = 0,200x + x^2$$
$$x^2 + 0,200x - K_{sp} = 0$$

$$x = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{-0,200 + \sqrt{0,200^2 + 4 \cdot 0,00102}}{2} = 0,00498 \text{ M}$$

Alternatīvi, varam pieņemt, ka šķīdumā K^+ joni, kas nākuši no KCl ir daudzkārt vairāk nekā tie, kas papildus ienesti, šķīstot, KHTart, iegūstot vienkāršāku vienādojumu:

$$K_{sp} = [K^+][HTart^-] = (0,200)(x) = 0,200x$$

$$x = \frac{K_{sp}}{0,200} = 0,0051 \text{ M}$$

Tā kā $0,200 \gg 0,0051$, šis pieņēmums ir samērā labs tuvinājums.

Patērētais NaOH tilpums šādā gadījumā būtu:

$$V(\text{NaOH}) = \frac{V(\text{HTart}^-) \cdot C(\text{HTart}^-)}{C(\text{NaOH})} = \frac{10,0 \cdot 0,00498}{0,0200} = 2,49 \text{ mL}$$

1 L šķīduma tātad ir izšķīduši 0,00498 M KHTart, kura masa ir $0,00498 \cdot 188,1 = \mathbf{0,94 \text{ g/L}}$

P.S. Lietojot $K_{sp} = 2,0 \cdot 10^{-3}$, iegūstam:

$$x = \frac{-0,200 + \sqrt{0,200^2 + 4 \cdot 0,00200}}{2} = 0,00954 \text{ M}$$

Patērētais NaOH tilpums šādā gadījumā būtu:

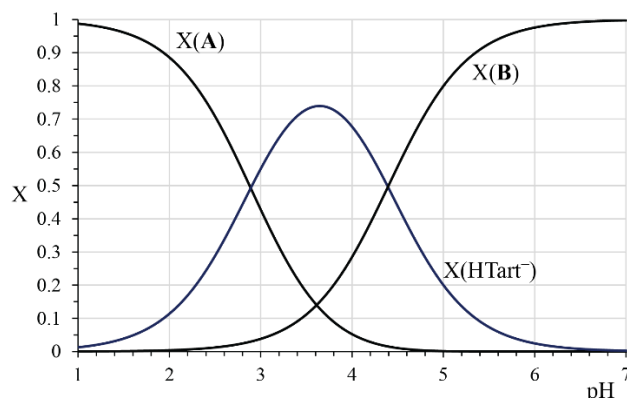
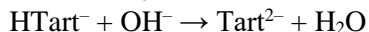
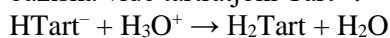
$$V(\text{NaOH}) = \frac{V(\text{HTart}^-) \cdot C(\text{HTart}^-)}{C(\text{NaOH})} = \frac{10,0 \cdot 0,00954}{0,0200} = 4,77 \text{ mL}$$

Šķīdība = $0,00954 \cdot 188,1 = \mathbf{1,8 \text{ g/L}}$

Patiesībā hidrogēntartrāta jons šķīdumā iesaistās skābju-bāzu līdzsvaros, un var pārvērsties citās ķīmiskajās formās. Tev dots grafiks, kas attēlo hidrogēntartrāta un no tā veidojošos daļiņu **A** un **B** molfrakcijas 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 hidrogēntartrāta jona. (2p.)

No HTart^- skābā vidē veidojas vīnskābe H_2Tart (**A**), bet bāziskā vidē tartrātijoni Tart^{2-} :



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

Ja HTart^- šķīdumā pārvēršas citās ķīmiskajās formās, tā šķīdība palielinās, jo līdzsvara konstantē K_{sp} samazinās šo jonu koncentrācija. Vismazākā šķīdība tātad atbildīs apstākļiem, kad HTart^- molfrakcija ir vislielākā, un, nolasot no grafika, tas atbilst pH $\sim 3,6$ (precīzā vērtība ir 3,65).

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

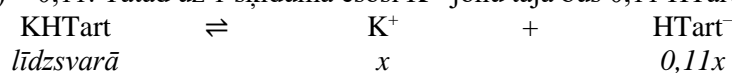
Šķīstot KHTart šķīdumā pāries identisks daudzums K^+ un HTart^- . HTart^- savukārt atkarībā no pH pārvērtīsies citās formās, bet jebkurā gadījumā $[K^+] = [\text{H}_2\text{Tart}] + [\text{HTart}^-] + [\text{Tart}^{2-}]$

Izdalot šo vienādojumu ar kopējo vīnskābes dažādo formu koncentrāciju, kas atbilst šīs vielas šķīdībai $s = [\text{H}_2\text{Tart}] + [\text{HTart}^-] + [\text{Tart}^{2-}]$, iegūstam katras daļiņas molfrakciju: $1 = X(\text{H}_2\text{Tart}) + X(\text{HTart}^-) + X(\text{Tart}^{2-})$

Līdz ar to attiecība $[K^+] : [\text{HTart}^-]$ ir $1 : X(\text{HTart}^-)$, kas pie šī pH ir $1 : 0,74 = \mathbf{1,35}$

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

Pie $\text{pH} = 2$ $X(\text{HTart}^-) = 0,11$. Tātad uz 1 šķīdumā esoši K^+ jonu tajā būs 0,11 HTart^- joni, līdz ar ko:



$$K_{sp} = [\text{K}^+][\text{HTart}^-] = (x)(0,11x) = 0,11x^2$$

$$x = \sqrt{\frac{K_{sp}}{0,11}} = \sqrt{\frac{0,00102}{0,11}} = 0,0963 \text{ M}$$

1 L šķīduma tātad ir izšķīduši 0,0963 M KHTart, kura masa ir $0,0963 \cdot 188,1 = \mathbf{18,1 \text{ g/L}}$

P.S. Lietojot $K_{sp} = 2,0 \cdot 10^{-3}$, iegūstam:

$$x = \sqrt{\frac{K_{sp}}{0,11}} = \sqrt{\frac{0,00200}{0,11}} = 0,135 \text{ M}$$

Šķīdība = $0,135 \cdot 188,1 = \mathbf{25,4 \text{ g/L}}$

Kods: _____

4. uzdevums

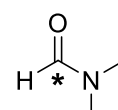
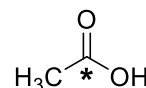
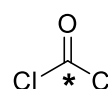
Zīmē – iezīmē

11 punkti

Jaunu zāļvielu izstrāde sastāv no vairākiem posmiem, tādiem kā mērķsavienojuma iegūšana, *in vitro* un *in vivo* testiem un citiem. Lai pārlicinātos par zāļvielu 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 reaģenti (ar zvaigznīti * norādīts, kurš ir iezīmētais atoms):



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

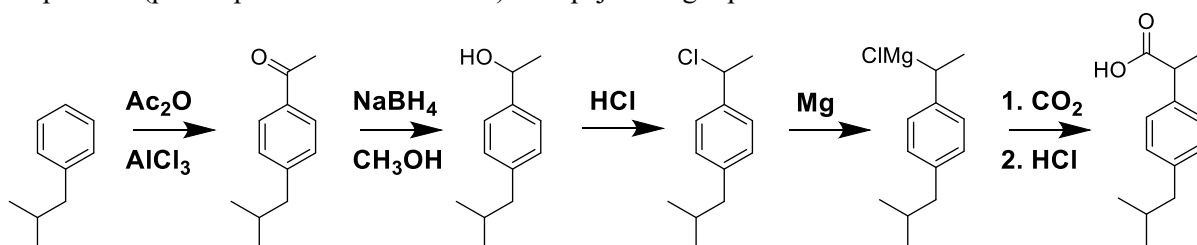


Savienojuma sintēzes shēma	Reaģents
	KF^*
	KC^*N
	NaN^*O_2
	C^*O_2
	C^*H_3I

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.)

Ibu*:

Tiktu izmainīts pēdējais sintēzes solis, precīzāk CO₂ vietā tiktu izmantots radioaktīvi iezīmēts C*O₂. 1 punkts par atbildi.

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.)

Tā kā binārā gāze kolbā, visticamāk, reaģēs ar skābekli, binārā viela **D**, visticamāk, būs kāds oksīds (principā ir iespējami arī citi scenāriji, taču tos neapskatīsim). Aprēķināsim, vai kādam elementam atbilst oksīds ar doto elementa masas daļu. Oksīdu vispārīgi varam uzrakstīt kā M₂O_z (kur koeficienti pie pāra z vērtības dalās ar 2), un mēģinām noteikt elementu.

$$w_B = \frac{2 \cdot A_B \cdot 100}{2 \cdot A_B + z \cdot A_O}$$
$$2 \cdot A_B w_B + z \cdot A_O w_B = 2 \cdot A_B \cdot 100$$
$$A_B = \frac{z \cdot A_O w_B}{200 - 2w_B}$$

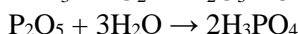
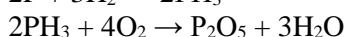
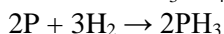
Aprēķinām atommasas vērtības pie dažādām z vērtībām, apskatot iespējamus metālus:

z	A _M		z	A _M	
1	6.2	(Li)	5	31.0	P
2	12.4	(C)	6	37.2	–
3	18.6	(F)	7	43.4	–
4	24.8	(Mg)	8	49.6	–

Vislabākā atbilstība ir **P** pie korektas oksidēšanās pakāpes, kas arī citādi atbilst uzdevuma nosacījumiem. Citi elementi atbilst sliktāk un neveido atbilstošās stehiometrijas oksīdu vai oksīds neatbilst uzdevuma nosacījumiem.

Varam secināt, ka **B** = P un **D** = P₂O₅. Fosfora veidota toksiska gāze **C** = PH₃, līdz ar ko **A** = H₂.

PH₃ reakcijā ar skābekli vēl rodas ūdens, kas atdzesējot kondensējas un pilnībā izreaģē ar P₂O₅, veidojot fosforskābi H₃PO₄, kas ir viela **E**.



Par to, ka viela patiešām ir PH₃, varam pārlicināties, nosakot, reakcijā patērēto skābekļa daudzumu un salīdzinot ar kolbā pēc reakcijas patērēto skābekļa daudzumu. PH₃ reaģē ar skābekli attiecībā 1:2. Tātad pilnīgai ievadītā PH₃ sadegšanai vajadzīgais skābekļa daudzums ir:

$$n(O_2) = 2n(PH_3) = 2 \frac{pV}{RT} = 2 \cdot \frac{105 \cdot 1,00}{8,314 \cdot (273,15 + 25)} = 0,08472 \text{ mol}$$

Tā kā pēc reakcijas kolbā spiediens bija samazinājies no 100,0 uz 79,0 kPa (kas atbilst pilnīgai O₂ izreaģēšanai, jo tā daudzums gaisā ir 21,0 mol%), varam aprēķināt izreaģējušā O₂ daudzumu, kas saskan ar PH₃ oksidēšanai nepieciešamo O₂ daudzumu.

$$n(O_2,izr) = \frac{\Delta p \cdot V}{RT} = \frac{21,0 \cdot 10,0}{8,314 \cdot (273,15 + 25)} = 0,08472 \text{ mol}$$

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

Tā kā pēc reakcijas palikušās gāzveida vielas ir N₂ un Ar, aprēķinām to moldaļas kā:

$$X(N_2) = \frac{X(N_2)_s p_s}{p_b} = \frac{0,781 \cdot 100,0}{79,0} = 0,989$$
$$X(Ar) = 1 - X(N_2) = 1 - 0,989 = 0,011$$

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

Iegūtais H_3PO_4 daudzums ir vienāds ar oksidētā PH_3 daudzumu

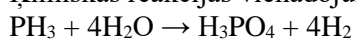
$$n(H_3PO_4) = n(PH_3) = \frac{n(O_2)}{2} = \frac{0,08472}{2} = 0,04236 \text{ mol}$$

H_3PO_4 masa tātad ir $m = n \cdot M = 0,04236 \cdot 98,0 = \mathbf{4,15 \text{ g}}$

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.)

Ķīmiskās reakcijas vienādojums ir:



Redzams, ka vielas reaģē attiecībā 1:4, un iegūtais H_2 daudzums ir vienāds ar patērētā ūdens daudzumu.

Aprēķina reaktorā ievadīto PH_3 un H_2O daudzumu:

$$n(PH_3) = \frac{pV}{RT} = \frac{22,0 \cdot 10,0}{8,314 \cdot (273,15 + 25)} = 0,08875 \text{ mol}$$

$$n(H_2O) = \frac{m}{M} = \frac{6,40}{18,02} = 0,3556$$

Tā kā $0,3556 : 0,08875 = 4,00$, abas vielas ir ievadītas tieši atbilstoša attiecībā. Reakcijā iegūtais H_2 daudzums būs 4 reizes lielāks nekā ievadītais PH_3 daudzums, un tas pats attiecas arī uz spiedienu:

$$p_b = p(H_2) = 4 \cdot p(PH_3) = 4 \cdot 22,0 = \mathbf{88,0 \text{ kPa}}$$

Kods: _____

6. uzdevums

Viens, divi, daudz

11 punkti

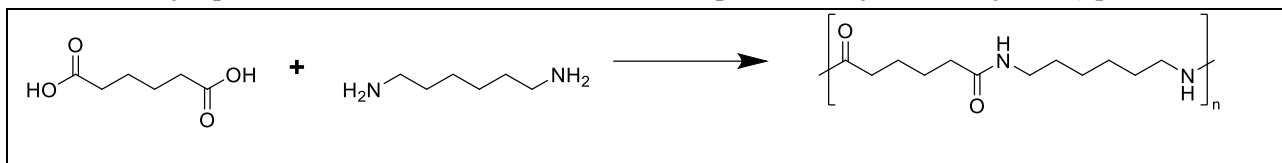
Polimēri ir makromolekulāri savienojumi, kuri sastāv no liela skaita savstarpēji savienotu, vienādu elementārposmu, kas tiek saukti arī par monomēriem. Alkēnu polimerizācijas procesā izmantotais monomērs satur vismaz vienu dubultsaiti, kura reakcijas procesā tiek sašķelta, tās vietā veidojoties divām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



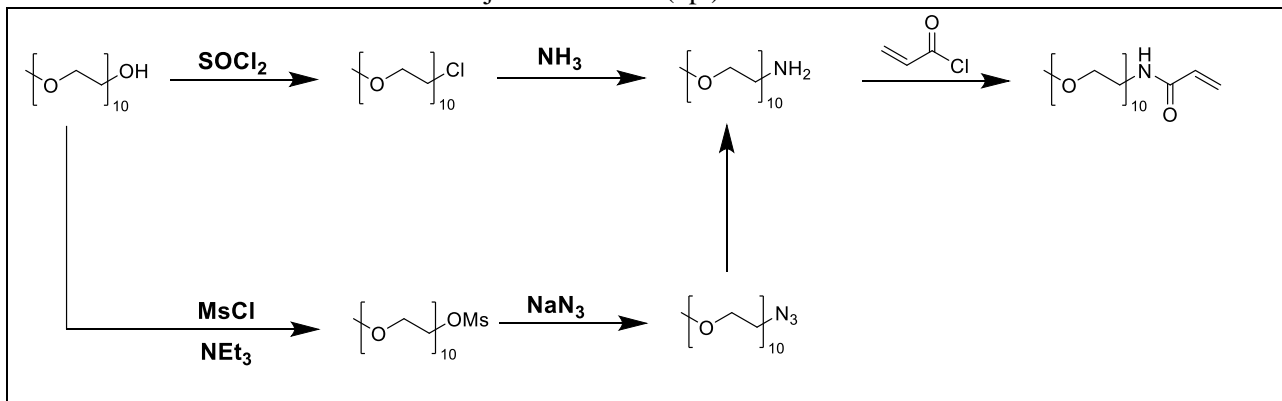
Polikondensācijas reakcijā, savukārt, monomērs satur divas reaģētspējīgas grupas, kas var būt vienādas, vai atšķirīgas. Kā arī polikondensācijas procesā atšķēlas kāds mazmolekulārs savienojums kā ūdens vai hlorūdeņradis.

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.)

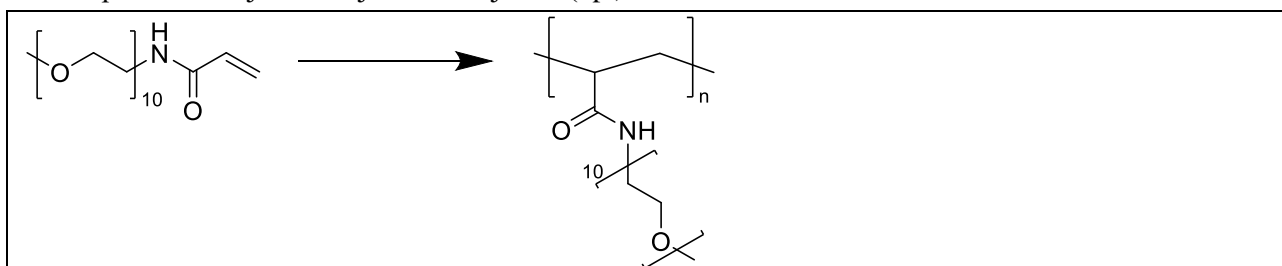


Mūsdienās, savukārt, liela uzmanība tiek pievērsta polimēriem savienojumiem ar sarežģītāku uzbūvi. Medicīnā, lai uzlabotu zāļvielu piegādes sistēmas, tiek veikti pētījumi par dažādiem polimēriem ar telpisku uzbūvi, kā zvaigznes veida vai sarveida polimēriem. Šādus polimērus ir iespējams iegūt, ja polimerizācija 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).

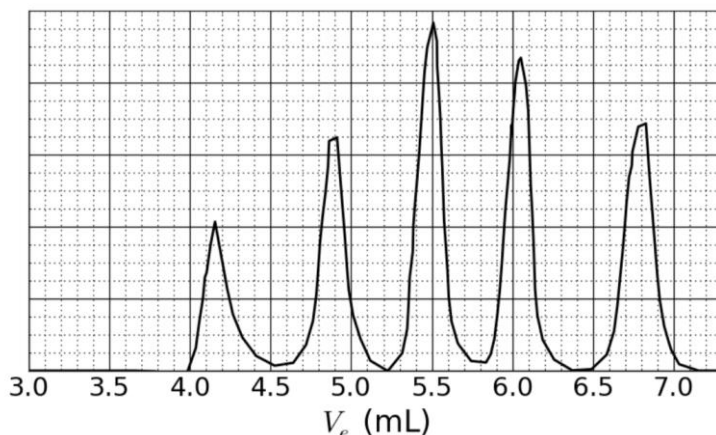
3. Zemāk redzama shēma kāda uz poli(etilēnglikola) pamata veidota makromonomēra **E** iegūšanai, uzzīmē struktūrformulas savienojumiem **A - D**. (4p.)



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

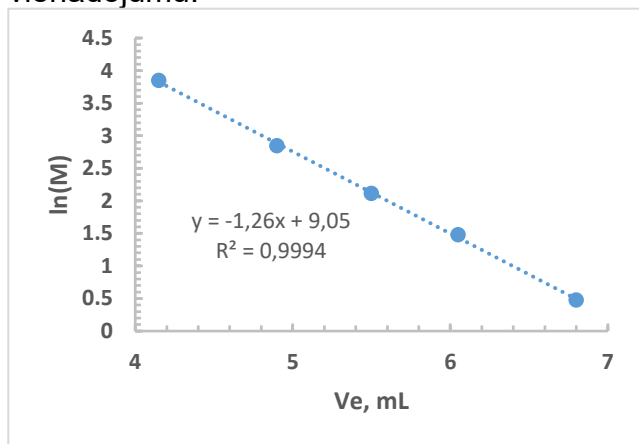


Polimerizācijas reakcijās veidojas produktu maisījums, jo vienlaicīgi aug vairākas ķēdes, un atkarībā no tā, ar cik monomēriem tās ir izreaģējušas, mainās to izmērs un attiecīgi masa. Jo šaurāks šis masu sadalījums ir, jo labāks ir iegūtais polimērs. Polimēra izmēru sadalījuma noteikšanai var izmantot 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 zīnot 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.)

Veicot analītiskus aprēķinus vai uzzīmējot grafiku ir iespējams noteikt taisnes vienādojumu.



Ievietojot vienādojumā doto eluēšanas laiku, nosaka, ka iegūtā polimēra masa ir 21 kg/mol. 2 punkti par jebkuru korektu risinājumu.

6. Zīnot 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.)

Izmantojot iegūtā polimēra monomēra molekulāro masu (525 g/mol) un iegūto polimēra masu var noteikt, ka, lai iegūtu šādu polimēru būtu jāsavienojas 40 monomēra fragmentiem.
 Polimerizācijas pakāpe = $21000 / 525 = 40$.

Kods: _____

7. uzdevums

Līknes nemelo

20 punkti

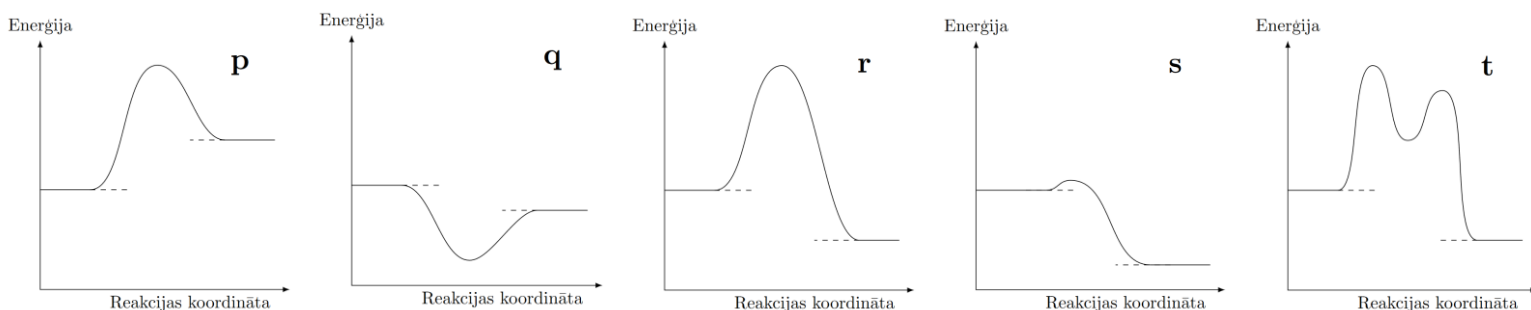
Jebkura ķīmiskā pārvērtība ir saistīta ar vielu enerģijas izmaiņām. Šo izmaiņu reakcijas gaitā (no izejvielām līdz produktiem) var attēlot reakcijas enerģētiskajā diagrammā.

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.)

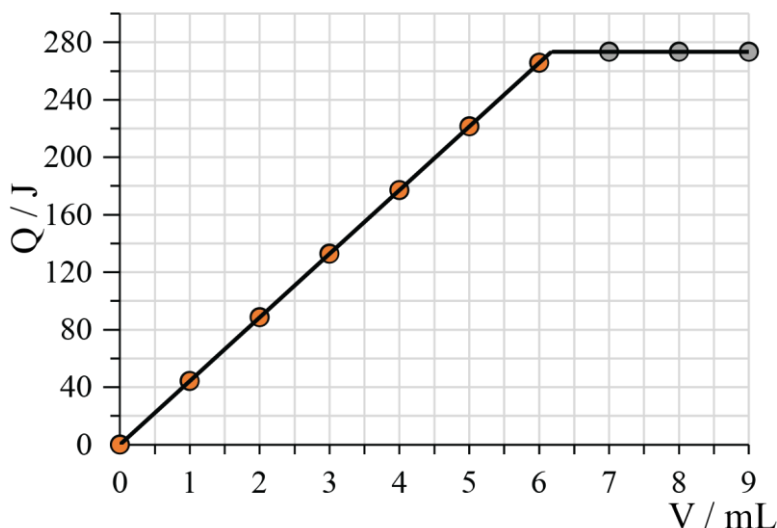
Diagramma *q* neatbilst nevienai reālai spontāni notiekošai reakcijai, jo nav reakcijas ar negatīvu aktivācijas enerģijas barjeru.

	Apraksts	Atbilstošā diagramma, reakcijas vienādojums
a.	Cinka un sēra maisījumu nepieciešams uzkarstēt, lai sāktos reakcija. Kad tas ir izdarīts, maisījums uzliesmo, izdalot siltumu	$Zn + S \rightarrow ZnS$ <i>Diagramma r (reakcija ir eksotermiska ar gana lielu aktivācijas enerģijas barjeru)</i>
b.	Augstā spiedienā un temperatūrā notiek ogļūdeņražu krekings – rodas produkti ar īsāku oglekļa ķēdi, piem., no butāna var iegūt etēnu. Lai process notiktu, pastāvīgi nepieciešams pievadīt siltumu.	$C_4H_{10} \rightarrow 2C_2H_4 + H_2$ <i>Diagramma p (reakcija ir endotermiska un ar gana lielu aktivācijas enerģijas barjeru)</i>
c.	Raķetes dzinējā sajaucoties nesimetriskajam N,N-dimetilhidrazīnam ar slāpekļa(IV) oksīda dimēru praktiski momentāni notiek reakcija, veidojot gāzveida vielas un izdalot lielu daudzumu siltuma.	$(CH_3)_2NNH_2 + 2N_2O_4 \rightarrow 3N_2 + 4H_2O + 2CO_2$ <i>Diagramma s (reakcija ir izteikti eksotermiska un ar niecīgu aktivācijas enerģijas barjeru)</i>
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.	$(CH_3)_3CCl + NaOH \rightarrow (CH_3)_3C^+ + OH^- + NaCl \rightarrow (CH_3)_3COH + NaCl$ <i>Diagramma t (Reakcijā starp izejvielu un gala produktu ir starpprodukts)</i>

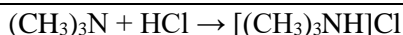


Reakciju enerģētiskās diagrammas ir vērtīga reakciju raksturojoša informācija. Diemžēl tiešā veidā tās nomērīt nav iespējams, savukārt ar kalorimetra palīdzību iespējams izmērīt reakcijas enerģijas mēru entalpiju ΔH , kas atbilst siltumam, kas tiek izdalīts vai patērēts reakcijas laikā.

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.)



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

Var redzēt, ka siltums vairs neizdalās, tātad reakcija ir beigusies, kad pievienoti 6,2 mL HCl, kuras daudzums ir vienāds ar trimetilamīna daudzumu:

$$n(\text{trim}) = n(\text{HCl}) = C \cdot V = 1,20 \cdot 0,0062 = 0,00744 \text{ mol}$$

Izdalītais siltuma daudzums ir 275 J, no tā aprēķinām molāro entalpijas izmaiņu, kas reakcijai, kurā siltums izdalās, ir negatīva:

$$\Delta_r H_{\text{neitr}} = -\frac{Q}{n} = -\frac{275}{0,00744} = -37,0 \text{ kJ/mol}$$

4. Vai ar veikto mērījumu pietiek, lai varētu aprēķināt N–H saites enerģiju? Izvēlies vienu vai vairākas pareizas atbildes! (1p.)

- Jā, jo šajā reakcijā veidojas N–H saite
- Nē, jo šajā reakcijā ne tikai veidojas N–H saite, bet arī šķeļas H–Cl saite (HCl ūdens šķīdumā jau ir disociējusi jonus)
- Nē, jo šajā reakcijā N–H saite veidojas no H^+ jona, nevis no H atoma (N–H saites enerģija atbilst homolītiskai saites šķelšanai)
- Nē, jo reakcija tika veikta ūdens šķīdumā, nevis gāzveida fāzē (ūdens šķīdumā H^+ pastāv hidroksonija jona veidā un arī amīns ir hidratēts)

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.)

Stehiometriskajā punktā kopējā šķīduma masa ir $10,0 + 6,2 \cdot 1,02 = 16,32 \text{ g}$. Izdalītais siltums palielina temperatūru saskaņā ar vienādojumu $Q = c \cdot m \cdot \Delta T$. Temperatūras izmaiņa tātad ir:

$$\Delta T = \frac{Q}{m \cdot c} = \frac{275}{16,32 \cdot 4,180} = 4,03 \text{ K}$$

Kalorimetriju var izmantot metālu kompleksu veidošanās pētīšanai. Zināms, ka Fe^{3+} joni ar tiocianātjoniem 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.)

Kods: _____

Izdalītais siltums saistās ar to, ka notiek abu kompleksu veidošanās reakcijas. Izdalītais siltums atkarīgs no tā, kāds produkta daudzums veidojas katrā no reakcijām attiecīgajos apstākļos:

$$Q = n(\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2+})\Delta_r H_1 + n(\text{Fe}(\text{SCN})_2^+)\Delta_r H_2$$

Komplekso jona koncentrāciju varam izteikt no līdzsvara konstantes izteiksmes un sastādīt vienādojumu sistēmu, lai atrast katras reakcijas līdzsvara konstanti:

$$K_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} \quad [\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2+}] = K_1[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]$$
$$K_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_2^+]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]^2} \quad [\text{Fe}(\text{SCN})_2^+] = K_2[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]^2$$
$$\begin{cases} Q_1 = [\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2+}] \cdot V \cdot \Delta_r H_1 + [\text{Fe}(\text{SCN})_2^+] \cdot V \cdot \Delta_r H_2 \\ Q_2 = [\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2+}] \cdot V \cdot \Delta_r H_1 + [\text{Fe}(\text{SCN})_2^+] \cdot V \cdot \Delta_r H_2 \end{cases}$$
$$\begin{cases} \frac{Q_1}{V} = K_1[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-] \cdot \Delta_r H_1 + K_2[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]^2 \cdot \Delta_r H_2 \\ \frac{Q_2}{V} = K_1[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-] \cdot \Delta_r H_1 + K_2[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]^2 \cdot \Delta_r H_2 \end{cases}$$

Ievietojot noteiktos siltuma daudzumus, tilpumu (L), molāras entalpijas (J/mol) ar pretēju zīmi un brīvo Fe^{3+} jonu un brīvo SCN^- jonu koncentrācijas, iegūstam:

$$\begin{cases} 4985 = 0,8802 K_1 + 1,833 K_2 \\ 4195 = 1,969 K_1 + 1,049 K_2 \end{cases}$$

Reizinam otro vienādojumu ar $-1,747$:

$$\begin{cases} 4985 = 0,8802 K_1 + 1,833 K_2 \\ -7329 = -3,440 K_1 - 1,833 K_2 \end{cases}$$

Saiskaitam abus vienādojumus un atrodam līdzsvara konstantes:

$$4985 - 7329 = 0,8802 K_1 - 3,440 K_1$$

$$K_1 = \frac{2344}{2,560} = \mathbf{915,6}$$

$$K_2 = \frac{4195 - 1,969 K_1}{1,049} = \frac{4195 - 1,969 \cdot 915,6}{1,049} = \mathbf{2280}$$

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

Nedaudz atšķirtos, jo hlorīdjonu klātienē notiktu paralēlas kompleksveidošanās reakcijas (veidotos FeCl_2^+ , FeCl_2^+ joni).

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. Datas jonu standartentropijas vērtības:

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

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

Lai varētu šo lielumu aprēķināt, mums jāatrod reakcijas entropija, jo

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{Fe}(\text{SCN})_2^+_{(\text{aq})}) - (2 \cdot S^\circ(\text{SCN}^-_{(\text{aq})}) + S^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}))$$

To varam noteikt no vienādojuma

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

Reakcijas Gibbsa enerģija ir vienāda arī ar $\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K$

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = \frac{\Delta_r H^\circ + RT \ln K}{T} = \frac{-11\,300 + 8,314 \cdot 298,15 \cdot \ln 2280}{298,15} = 26,38 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$
$$S^\circ(\text{Fe}(\text{SCN})_2^+_{(\text{aq})}) = \Delta_r S^\circ + 2 \cdot S^\circ(\text{SCN}^-_{(\text{aq})}) + S^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}) = 26,38 + 2 \cdot 143,2 - 278,4 = \mathbf{34,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$