

40^η Διεθνής
Ολυμπιάδα Χημείας

Θεωρητικά Προβλήματα

17 Ιουλίου 2008
Βουδαπέστη , Ουγγαρία

Οδηγίες εξεταστικού δοκιμίου

- Να γράψετε πάνω στο κάθε φύλλο απαντήσεων το όνομα σας και τον κωδικό σας.
- Έχετε 5 ώρες στη διάθεση σας για τη λύση των προβλημάτων. Μπορείτε να ξεκινήσετε μόνο αφού σας δοθεί η διαταγή 'START'.
- Να χρησιμοποιείτε μόνο το στυλό και την υπολογιστική μηχανή που σας παρέχονται.
- Όλα τα αποτελέσματα θα πρέπει να γράφονται στα κατάλληλα κουτιά. Οτιδήποτε γραφτεί αλλού δεν θα βαθμολογηθεί. Χρησιμοποιείτε το πίσω μέρος των σελίδων αν χρειάζεστε πρόχειρες κόλλες.
- Όλοι οι υπολογισμοί θα πρέπει να γράφονται στα κατάλληλα κουτιά. Αν γράφετε μόνο τις τελικές απαντήσεις σε περίπλοκα προβλήματα δεν θα πάρετε μονάδες.
- Αφού τελειώσετε την εξέταση, θα πρέπει να τοποθετήσετε όλες τις κόλλες μέσα στο φάκελο που σας δόθηκε. Μόνο οι κόλλες που θα είναι μέσα στο φάκελο θα αξιολογηθούν. Μη σφραγίσετε το φάκελο.
- Θα πρέπει να σταματήσετε οποιαδήποτε εργασία μόλις σας δοθεί η διαταγή 'STOP'. Καθυστέρηση έστω και τριών λεπτών θα οδηγήσει στην ακύρωση της τρέχουσας δραστηριότητας.
- Μη φύγετε από τις θέσεις σας πριν σας επιτραπεί από τους υπεύθυνους.
- Αυτό το εξεταστικό δοκίμιο αποτελείται από 28 σελίδες.
- Η επίσημη αγγλική έκδοση αυτής της εξέτασης είναι στη διάθεση σας εάν επιθυμείτε να τη δείτε.

Σταθερές και Τύποι

Αριθμός Avogadro:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Εξίσωση ιδανικών αερίων:	$pV = nRT$
Σταθερά Αερίων:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Ενέργεια Gibbs:	$G = H - TS$
Σταθερά Faraday:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{cell}^\circ$	
Σταθερά Planck:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Εξίσωση Nernst:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$
Ταχύτητα φωτός:	$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Ενέργεια ενός φωτονίου:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Το μηδέν στην κλίμακα Celsius:	273.15 K	Ο νόμος του Lambert-Beer:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$

Σε όλους τους υπολογισμούς με τη σταθερά χημικής ισορροπίας οι συγκεντρώσεις αναφέρονται σε μία σταθερή συγκέντρωση του 1 mol/L. Θεωρήστε όλα τα αέρια ιδανικά.

Περιοδικός Πίνακας με τις σχετικές ατομικές μάζες

1																	18																														
1 H 1.008																	2 He 4.003																														
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18																														
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95																														
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80																														
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29																														
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 -	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -																														
87 Fr -	88 Ra -	89-103 -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -																																					
<table border="1"> <tr> <td>57 La 138.91</td> <td>58 Ce 140.12</td> <td>59 Pr 140.91</td> <td>60 Nd 144.24</td> <td>61 Pm -</td> <td>62 Sm 150.36</td> <td>63 Eu 151.96</td> <td>64 Gd 157.25</td> <td>65 Tb 158.93</td> <td>66 Dy 162.50</td> <td>67 Ho 164.93</td> <td>68 Er 167.26</td> <td>69 Tm 168.93</td> <td>70 Yb 173.05</td> <td>71 Lu 174.97</td> </tr> <tr> <td>89 Ac -</td> <td>90 Th 232.04</td> <td>91 Pa 231.04</td> <td>92 U 238.03</td> <td>93 Np -</td> <td>94 Pu -</td> <td>95 Am -</td> <td>96 Cm -</td> <td>97 Bk -</td> <td>98 Cf -</td> <td>99 Es -</td> <td>100 Fm -</td> <td>101 Md -</td> <td>102 No -</td> <td>103 Lr -</td> </tr> </table>																		57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97	89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97																																	
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -																																	

Πρόβλημα 1

6% του ολικού βαθμού

1a	1b	1c	1d	Task 1
4	2	8	8	22

Η ετικέτα μιας φιάλης που περιέχει αραιό υδατικό διάλυμα ενός οξέος καταστράφηκε. Μόνο η συγκέντρωση του είναι ευανάγνωστη. Με ένα πεχάμετρο που ήταν κοντά έγινε μια γρήγορη μέτρηση η οποία έδειξε ότι η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου είναι ίση με την τιμή στην ετικέτα.

- a) Δώστε τους χημικούς τύπους τεσσάρων οξέων που θα μπορούσαν να ήταν στο διάλυμα εάν είναι γνωστό ότι μετά από δεκαπλάσια αραιώση το pH άλλαξε κατά μία μονάδα.

--	--	--	--

- b) Υπάρχει πιθανότητα το αραιωμένο διάλυμα να περιείχε θειικό οξύ;

Θειικό οξύ: $pK_{a2} = 1,99$

Ναι Όχι

Εάν ναι, υπολογίστε το pH (η τουλάχιστο κάντε μια εκτίμηση) και παρουσιάστε τον τρόπο που εργαστήκατε.

pH:

Όνοματεπώνυμο:

Κωδικός: CYP-

c) Υπάρχει πιθανότητα το διάλυμα να περιείχε οξικό οξύ;

Οξικό οξύ: $pK_a = 4,76$

Ναι Όχι

Εάν ναι, υπολογίστε το pH (η τουλάχιστο κάντε μια εκτίμηση) και παρουσιάστε τον τρόπο που εργαστήκατε.

pH:

Όνοματεπώνυμο:

Κωδικός: CYP-

- d) Υπάρχει πιθανότητα το διάλυμα να περιείχε EDTA (Αιθυλενό διάμινο τετραοξικό οξύ / ethylene diamino tetraacetic acid); Χρησιμοποιήστε λογικές προσεγγίσεις.

EDTA: $pK_{a1} = 1,70$, $pK_{a2} = 2,60$, $pK_{a3} = 6,30$, $pK_{a4} = 10,60$

Ναι Όχι

Εάν ναι, υπολογίστε τη συγκέντρωση.

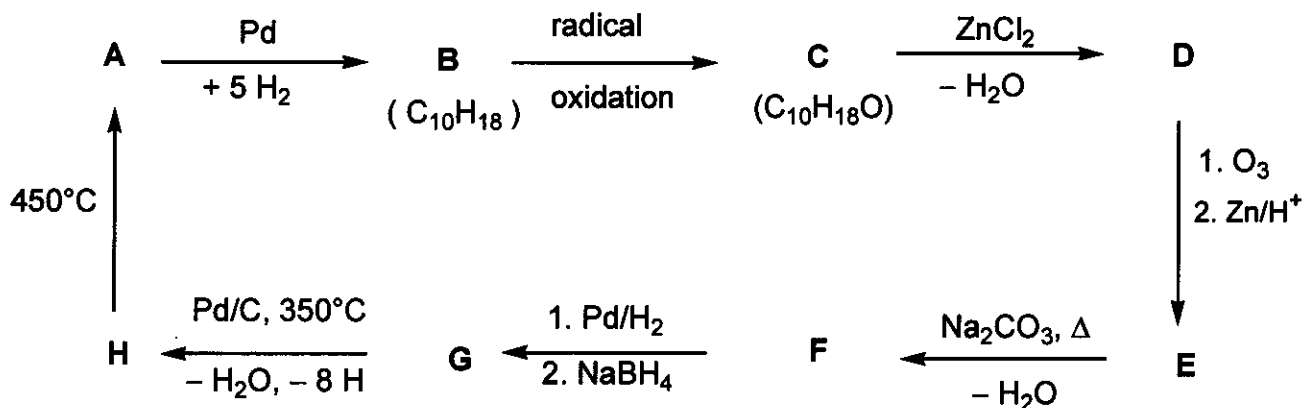
CEDTA:

Πρόβλημα 2

7% του ολικού βαθμού

Task 2
18

Προσδιορίστε τη δομή των ενώσεων A-H (δεν απαιτείται η στεreoχημεία), με βάση τις πληροφορίες που δίνονται στο παρακάτω διάγραμμα αντιδράσεων:
(radical oxidation-οξειδωση με μηχανισμό ελευθέρων ριζών)



Σημειώσεις:

- Η ένωση A είναι πολύ γνωστός αρωματικός υδρογονάνθρακας.
- Το διάλυμα της ένωσης C σε εξάνιο αντιδρά με νάτριο (μπορεί να παρατηρηθεί έκλυση αερίου), αλλά η ένωση C δεν αντιδρά με χρωμικό οξύ.
- Η φασματοσκοπία ^{13}C NMR δείχνει ότι οι ενώσεις D και E περιέχουν μόνο δύο ειδών ομάδες CH_2 .
- Όταν ένα διάλυμα της ένωσης E θερμαίνεται με ανθρακικό νάτριο σχηματίζεται στην αρχή ένα ασταθές ενδιάμεσο προϊόν, το οποίο στη συνέχεια με αφυδάτωση δίνει την ένωση F.

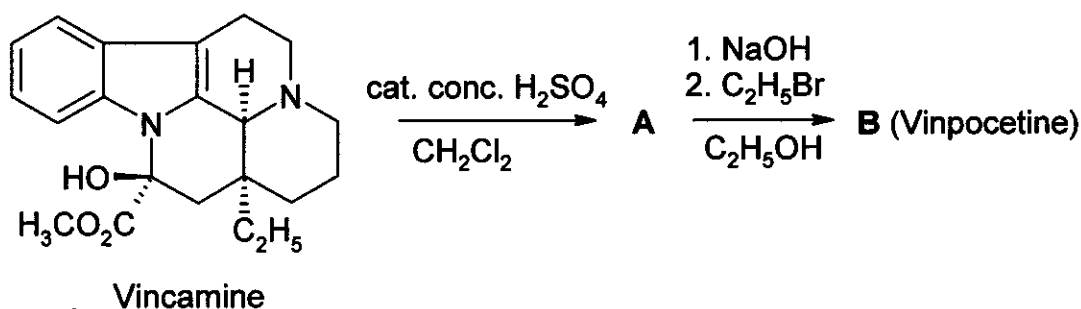
A	B	C	D
H	G	F	E

Πρόβλημα 3

6% του ολικού βαθμού

3a	3b	3c	Task 3
4	8	2	14

Το φάρμακο Vinpocetine (Cavinton®, Calan®) παρασκευάστηκε για πρώτη φορά στην Ουγγαρία (original drug) και είναι πολύ επιτυχημένο στις πωλήσεις. Η παρασκευή του βασίζεται σε μια φυσική πρόδρομη ένωση, (+)-vincamine (C₂₁H₂₆N₂O₃), η οποία απομονώνεται από το αμπελόκλημα, *vinca minor*. Η μετατροπή της (+)-vincamine σε vinpocetine επιτυγχάνεται σε δύο στάδια τα οποία απεικονίζονται παρακάτω. (cat. =καταλύτης, conc.=πυκνό)



Όλες οι ενώσεις (A - F), που αναφέρονται στο πρόβλημα αυτό, είναι καθαρά εναντιομερή.

- Η στοιχειομετρική εκατοστιαία σύσταση της ένωσης **A** είναι: C 74,97%, H 7,19%, N 8,33%, O 9,55%.
- Η ένωση **B** έχει 3 άλλα στερεοϊσομερή (stereoisomers).

a) Προτείνετε τις δομές για την ενδιάμεση ένωση **A** και για την ένωση vinpocetine (**B**).

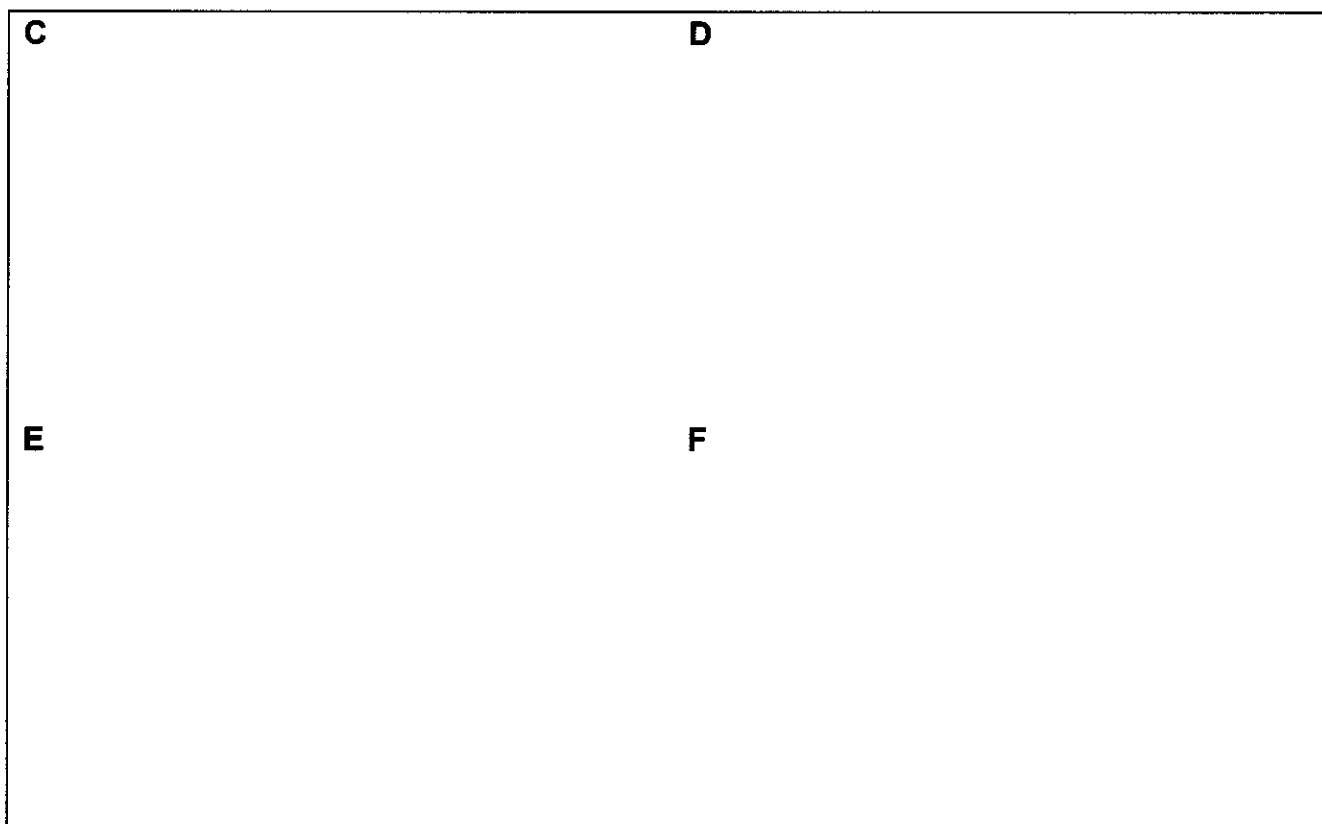
A	B
----------	----------

Η μελέτη του μεταβολισμού κάθε φαρμάκου αποτελεί ένα ουσιώδες μέρος της διαδικασίας τεκμηρίωσης του. Υπάρχουν τέσσερα κύρια προϊόντα μεταβολισμού του vinpocetine (**B**): οι ενώσεις **C** and **D** που σχηματίζονται με αντιδράσεις υδρόλυσης ή ενυδάτωσης (hydrolysis or hydration reactions), και οι ενώσεις **E** και **F** που είναι προϊόντα οξειδωσης.

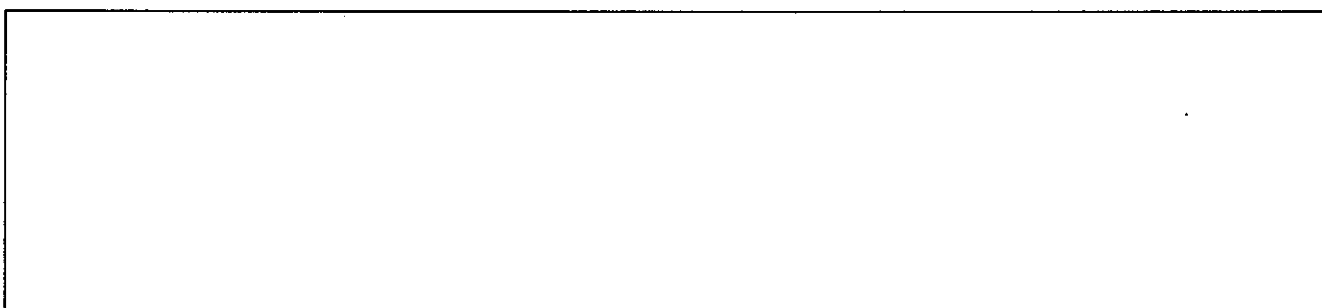
Σημειώσεις:

- Η οξύτητα των προϊόντων μεταβολισμού μειώνεται σύμφωνα με τη σειρά $C \gg E \gg D$. Η ένωση **F** δεν περιέχει όξινο υδρογόνο.
- Καθεμία από τις ενώσεις **C** και **E** έχει 3 άλλα στερεοϊσομερή (stereoisomers), ενώ καθεμία από τις ενώσεις **D** και **F** έχει 7 άλλα στερεοϊσομερή (stereoisomers).
- Η ένωση **F** είναι πεντακυκλικό διπολικό ιόν (zwitterion) και έχει την ίδια στοιχειομετρική εκατοστιαία σύσταση με την ένωση **E**:
C 72,11%, H 7,15%, N 7,64%, O 13,10%.
- Ο σχηματισμός της ένωσης **E** από την ένωση **B** ακολουθεί μια κατά βάση ηλεκτρονιόφιλη διαδικασία (electrophilic pattern).
- Ο σχηματισμός της ένωσης **D** από την ένωση **B** γίνεται επιλεκτικά και ως προς την ισομέρεια θέσης και ως προς τη στερεοϊσομέρεια (is both regio- and stereoselective).

b) Προτείνετε μια *πιθανή* δομή για καθένα από τα προϊόντα μεταβολισμού **C**, **D**, **E** και **F**.



c) Γράψτε μια δομή συντονισμού για την ένωση **B** η οποία να εξηγεί τον επιλεκτικό σχηματισμό του συγκεκριμένου ισομερούς θέσης (regioselective) της ένωσης **D** και προπαντός την απουσία εναλλακτικού ισομερούς θέσης (alternate regioisomer).



Πρόβλημα 4




6% του ολικού βαθμού

4a	4b	4c	4d	4e	Task 4
6	2	6	8	6	28

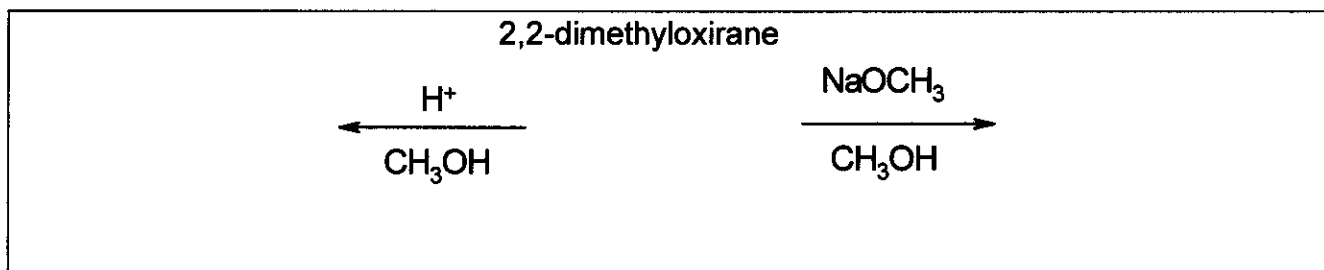
Μια κύρια μετατροπή των οξιρανίων (εποξειδίων) είναι το άνοιγμα του δακτυλίου. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους.

Κατά την όξινη κατάλυση οι αντιδράσεις προχωρούν μέσω δημιουργίας κάποιου είδους κατιόντων (καρβοκατιόντων - carbenium ion-like). Για υποκατεστημένα οξιράνια η κατεύθυνση για το άνοιγμα του δακτυλίου (δηλαδή ποιος δεσμός C–O σπάζει) εξαρτάται από τη σταθερότητα του ενδιάμεσου καρβοκατιόντος (carbenium ion). Όσο πιο σταθερό είναι το ενδιάμεσο καρβοκατιόν (carbenium ion) τόσο πιο πιθανός είναι ο σχηματισμός του. Όμως, ένα ανοικτό καρβοκατιόν με επίπεδη δομή (carbenium ion) σχηματίζεται μόνο εάν είναι τριτοταγές, βενζυλικό ή αλλυλικό (tertiary, benzylic or allylic).

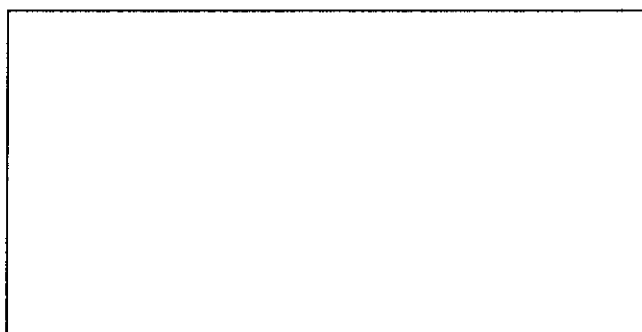
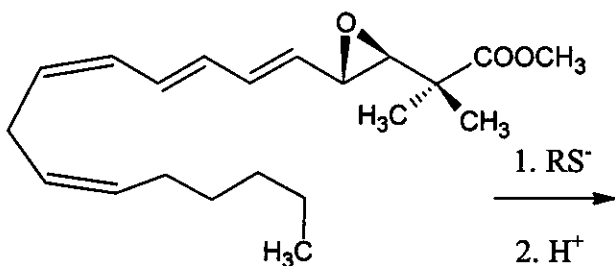
Κατά τη βασική κατάλυση επικρατέστερα διασπάται ο δεσμός C–O που είναι στερεοχημικά λιγότερο παρεμποδισμένος (sterically less hindered bond).

Να έχετε πάντοτε υπόψη τη στερεοχημεία για τη λύση όλου αυτού του προβλήματος. Για να απεικονίσετε τη στερεοχημεία χρησιμοποιείτε μόνο τα ακόλουθα σύμβολα δεσμών
   όπου είναι απαραίτητο και τίποτα άλλο.

- a) Γράψτε τη δομή του αντιδρώντος και των κύριων προϊόντων όταν το 2,2-διμεθυλο-οξιράνιο (1,2-εποξυ-2-μεθυλοπροπάνιο) αντιδρά με μεθανόλη σε χαμηλές θερμοκρασίες, με καταλύτη
 (i) θειϊκό οξύ
 (ii) NaOCH₃.



- b) Γράψτε τη δομή του κύριου προϊόντος όταν ο εποξειδικός δακτύλιος (epoxide ring) του ακόλουθου παραγώγου του λευκοτριενίου (leukotriene derivative) ανοίγει με την επίδραση του ανιόντος RS⁻.



Διάφορα πορώδη όξινα αργιλοπυριτικά (aluminosilicates) μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να καταλύσουν τη μετατροπή των αλκυλ οξιρανίων. Επιπρόσθετα με το άνοιγμα του δακτυλίου, ο κυκλικός διμερισμός βρέθηκε να είναι η βασική σειρά αντιδράσεων που παράγει κυρίως παράγωγα με εξαμελείς κορεσμένους δακτυλίους με δύο άτομα οξυγόνου στις θέσεις 1,4 (1,4-dioxane derivatives).

- c) Γράψτε τη δομή (δομές) των πιο πιθανών 1,4-dioxane παραγώγων όταν η ένωση εκκίνησης είναι το (S)-2-μεθυλοξιράνιο ((S)-1,2-εποξυπροπάνιο). Δώστε επίσης τη δομή του αντιδρώντος.

(S)-2-μεθυλοξιράνιο ((S)-2-methyloxirane)

προϊόν

- d) Γράψτε τη δομή (δομές) των υποκατεστημένων 1,4-dioxane(s) όταν το αντιδρόν εποξειδίο (epoxide) είναι (R)-1,2-εποξυ-2-μεθυλοβουτάνιο ((R)-2-αιθυλο-2-μεθυλοξιράνιο). Δώστε επίσης τη δομή του αντιδρώντος.

(R)-1,2-εποξυ-2-μεθυλοβουτάνιο ((R)-1,2-epoxy-2-methylbutane):

- e) Γράψτε τη δομή (δομές) των υποκατεστημένων 1,4-dioxane(s) όταν αυτή η αντίδραση γίνεται με ρακεμικό 1,2-εποξυ-2-μεθυλοβουτάνιο, (2-αιθυλο-2-μεθυλοξιράνιο).

Όνοματεπώνυμο:

Κωδικός: CYP-

Πρόβλημα 5

7% του ολικού βαθμού

5a	5b	Task 5
67	33	100

Οι **A** και **B** είναι λευκές κρυσταλλικές ουσίες. Και οι δύο είναι πολύ διαλυτές στο νερό και μπορεί να θερμανθούν μέχρι και τους 200°C χωρίς να αλλοιωθούν ενώ και οι δύο διασπώνται σε ψηλότερες θερμοκρασίες. Εάν υδατικό διάλυμα $20,00\text{g}$ της **A** (που είναι ελαφρώς βασικό, $\text{pH}\approx 8,5-9$) προστεθεί σε υδατικό διάλυμα $11,52\text{g}$ της **B** (που είναι ελαφρώς όξινο $\text{pH}\approx 4,5-5$) σχηματίζεται λευκό ίζημα **C**, το οποίο αφού διηθηθεί, ξεπλυθεί και ξηραθεί, ζυγίζει $20,35\text{g}$. Το διήθημα είναι ουσιαστικά ουδέτερο και αντιδρά με το οξιμισμένο διάλυμα του **KI** δίνοντας καφέ διάλυμα. Όταν βραστεί το διήθημα εξατμίζεται χωρίς να αφήσει υπόλειμμα.

Το λευκό στερεό **D** παρασκευάζεται με ισχυρή θέρμανση του **A** απουσία αέρα. Η εξώθερμη αντίδραση του **D** με νερό δίνει ένα άχρωμο διάλυμα. Αυτό το διάλυμα αν αφεθεί σε ανοικτό δοχείο, σχηματίζει σιγά σιγά λευκό ίζημα **E** και αφήνει μόνο νερό. Το στερεό **D** επίσης μετατρέπεται στο **E** μετά από παρατεταμένη έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο θερμαίνοντας το **D** με αέρα στους 500°C παράγεται μια διαφορετική λευκή ουσία η **F**, η οποία είναι ελάχιστα διαλυτή στο νερό και η μάζα της είναι μόνο το $85,8\%$ της μάζας του **E** που σχηματίστηκε από την ίδια ποσότητα του **D**. Η **F** αντιδρά με οξιμισμένο διάλυμα **KI** δίνοντας καφέ διάλυμα.

Η **E** μπορεί να μετατραπεί πίσω στη **D** εάν αναφλεγεί στους 1400°C . Η αντίδραση των υδατικών διαλυμάτων της **B** και **D** σχηματίζει επίσης το ίζημα **C** και συνοδεύεται από μια χαρακτηριστική μυρωδιά.

a) Δώστε τους χημικούς τύπους των ενώσεων A-F.

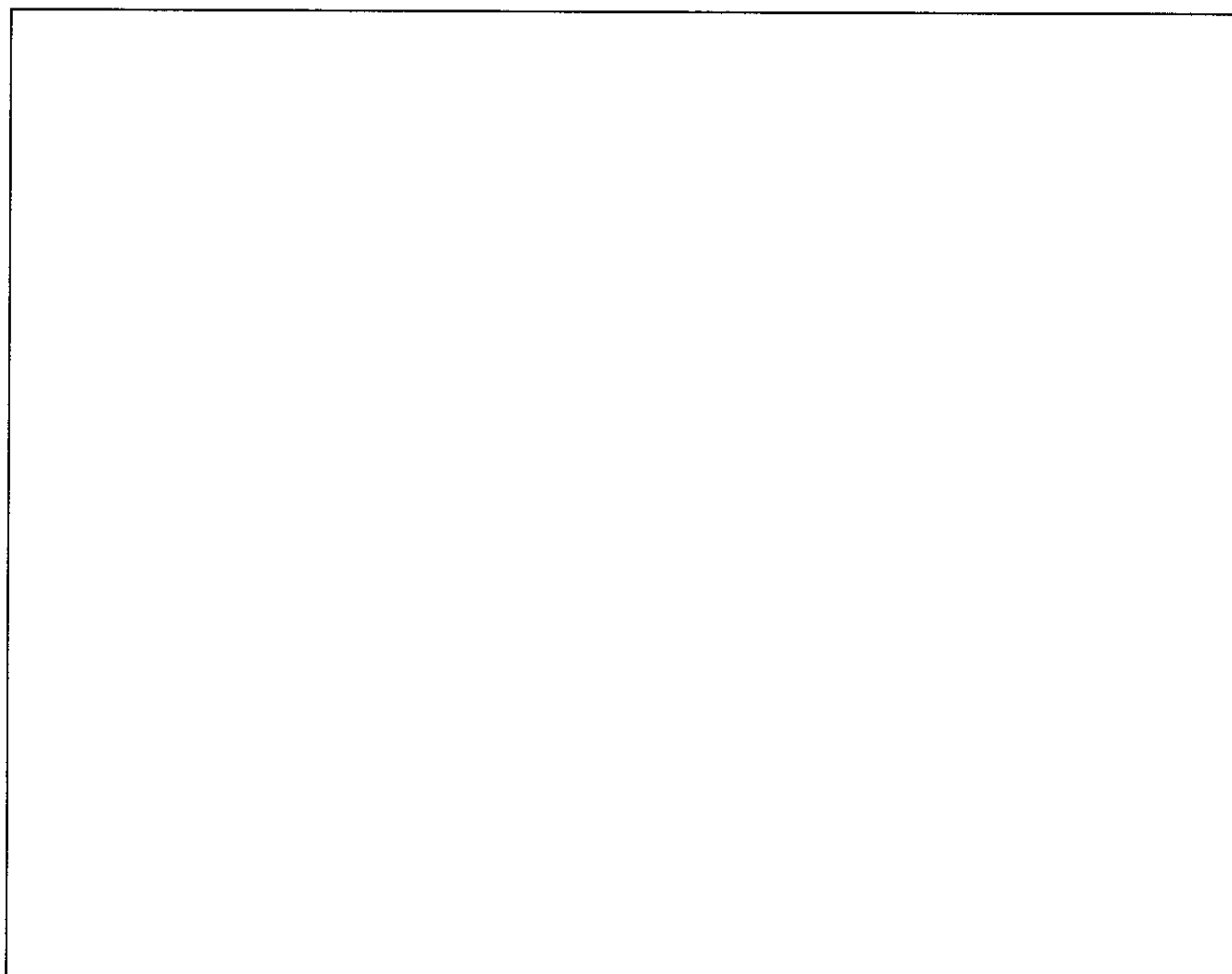
A	B	C
D	E	F

b) Γράψτε τις εξισώσεις για όλες τις χημικές αντιδράσεις που αναφέρθηκαν (Η εξίσωση για τη θερμική διάσπαση του **B** δεν απαιτείται).

Εξισώσεις:

Όνοματεπώνυμο:

Κωδικός: CYP-



Πρόβλημα 6

7% του ολικού βαθμού

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	Task 6
3	5	3	6	6	12	10	45

Εάν αέριο χλώριο διοχετευτεί σε νερό που βρίσκεται κοντά στο σημείο πήξεως παρατηρείται πρασινωπό στερεό σε μορφή νιφάδων. Παρόμοια ιζήματα σχηματίζονται και με άλλα αέρια όπως το μεθάνιο και τα ευγενή αέρια. Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν ενδιαφέρον γιατί τεράστιες ποσότητες από το καλούμενο ως 'ένυδρο-μεθάνιο' πιστεύεται ότι υπάρχουν στη φύση (οι ποσότητες αυτές είναι συγκρίσιμες με αυτή των αποθεμάτων του φυσικού αερίου).

Όλα αυτά τα ιζήματα έχουν παρόμοιες δομές. Τα μόρια του νερού λίγο πριν το σημείο πήξεως σχηματίζουν μια δομή με δεσμούς υδρογόνου. Μόρια αερίου σταθεροποιούν αυτή τη δομή γεμίζοντας τα μεγάλα κενά που έχει και σχηματίζοντας τα λεγόμενα clathrates.

Οι κρύσταλλοι των clathrates του χλωρίου και του μεθανίου έχουν ακριβώς την ίδια δομή. Η δομική τους μονάδα είναι δωδεκάεδρα που σχηματίζονται από 20 μόρια νερού. Η στοιχειώδης κυψελίδα (unit cell) του κρυστάλλου μπορεί να θεωρηθεί ότι ανήκει στο κυβικό ενδοκεντρωμένο σύστημα (bcc ή body-centered cubic) και είναι συμπληρωμένη μετά τα πιο πάνω δωδεκάεδρα που είναι σχεδόν σφαιρικά. Τα δωδεκάεδρα είναι ενωμένα με δύο επιπρόσθετα μόρια νερού τοποθετημένα στις έδρες (face) της βασικής κυψελίδας. Η διάσταση της ακμής της βασικής κυψελίδας είναι 1,182 nm.

Υπάρχουν δύο είδη κενού χώρου στη δομή αυτή. Ο ένας είναι ο εσωτερικός χώρος του δωδεκάεδρου (τύπος **A**) και είναι σχετικά μικρότερος από τον άλλο κενό χώρο (τύπου **B**) που υπάρχει στη κυψελίδα. Στη στοιχειώδη κυψελίδα υπάρχουν 6 κενοί χώροι τύπου B.

a) Πόσοι κενοί χώροι τύπου A βρίσκονται σε κάθε στοιχειώδη κυψελίδα;

b) Πόσα μόρια νερού υπάρχουν σε κάθε στοιχειώδη κυψελίδα;

c) Εάν όλα τα κενά φιλοξενήσουν ένα μόριο, ποιά θα είναι η αναλογία μορίων νερού προς φιλοξενούμενα μόρια.

d) Το 'ένυδρο μεθάνιο' σχηματίζεται με τη δομή που περιγράφεται στην ερώτηση c) σε θερμοκρασίες 0-10 °C. Ποιά είναι η πυκνότητα του;

Πυκνότητα:

- e) Η πυκνότητα του 'ένυδρου χλωρίου' είναι $1,26 \text{ g/cm}^3$. Ποιά είναι η αναλογία μορίων νερού προς φιλοξενούμενα μόρια στον κρύσταλλο;

Αναλογία:

Ποια κενά είναι πιο πιθανό να γεμίσουν σε ένα τέλειο ένυδρο κρύσταλλο χλωρίου. Σημειώσετε ένα ή περισσότερα.

Μερικά A Μερικά B Όλα τα A Όλα τα B

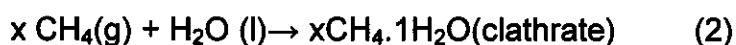
Οι ομοιοπολικές ακτίνες αντιστοιχούν στις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων όταν αυτά είναι ενωμένα με ομοιοπολικό δεσμό. Σε περίπτωση που δεν υπάρχει ομοιοπολικός δεσμός ένα μέτρο της απόστασης μεταξύ των ατόμων είναι η ακτίνα Van der Waals (τα άτομα θεωρούνται ως σκληρές σφαίρες- modelled as hard spheres).

Άτομο	Ακτίνα Ομοιοπολικού δεσμού (pm)	Μη δεσμικά -Ακτίνα Van der Waals (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

f) Βασισμένοι στις ακτίνες ομοιοπολικού δεσμού και Van der Waals που δίνονται στο πιο πάνω πίνακα, εκτιμήστε όπου είναι δυνατό ποια μπορεί να είναι τα κατώτερα ή και τα ανώτερα όρια της μέσης ακτίνας των κενών. Δικαιολογήστε την απάντησή σας.

$\langle r(\text{A}) \rangle$	$\langle r(\text{B}) \rangle$
-------------------------------	-------------------------------

Δίνονται οι πιο κάτω διαδικασίες



g) Ποιά είναι τα πρόσημα των πιο κάτω θερμοδυναμικών μεγεθών, που αναφέρονται στις ανά mole ποσότητες των πιο πάνω αντιδράσεων στους 4 °C και προς τη συγκεκριμένη κατεύθυνση. Σημειώστε με ένα -, 0 ή +.

	πρόσημο
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

Πρόβλημα 7

8% του ολικού βαθμού

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	Task 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

Το διθειονικό ιόν ($S_2O_6^{2-}$) είναι ένα σχετικά αδρανές ανόργανο ιόν. Μπορεί να παρασκευαστεί με συνεχή διοχέυση διοξειδίου του θείου σε παγωμένο νερό στο οποίο έχουν προστεθεί μικρές ποσότητες διοξειδίου του μαγγανίου. Κάτω από αυτές τις συνθήκες σχηματίζονται $S_2O_6^{2-}$ και SO_4^{2-} ανιόντα.

a) Γράψτε τις χημικές εξισώσεις των δύο αντιδράσεων.

Αφού ολοκληρωθεί η αντίδραση προστίθεται στο μίγμα $Ba(OH)_2$ μέχρι τη πλήρη ίζηματοποίηση των θειικών ανιόντων. Στη συνέχεια προστίθεται Na_2CO_3 .

b) Γράψτε τις εξισώσεις των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται με τη προσθήκη του Na_2CO_3 .

Στη συνέχεια εξατμίζοντας μέρος του διαλύτη το $Na_2S_2O_6$ κρυσταλλώνεται. Οι κρύσταλλοι που προκύπτουν διαλύονται εύκολα στο νερό και δε δίνουν ίζημα με το διάλυμα του $BaCl_2$. Όταν το στερεό θερμανθεί και διατηρηθεί στους $130\text{ }^\circ\text{C}$, παρατηρείται απώλεια μάζας 14,88 %. Η λευκή σκόνη που προκύπτει διαλύεται στο νερό και δε δίνει ίζημα με το διάλυμα του $BaCl_2$. Όταν νέο δείγμα των αρχικών κρυστάλλων θερμανθεί και διατηρηθεί στους $300\text{ }^\circ\text{C}$ για μερικές ώρες χάνει το 41,34% της μάζας του. Η λευκή σκόνη που προκύπτει διαλύεται στο νερό και δίνει λευκό ίζημα με διάλυμα $BaCl_2$.

c) Δώστε το χημικό τύπο των αρχικών κρυστάλλων και γράψτε τις χημικές εξισώσεις των δύο αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στους 130°C και 300°C αντίστοιχα.

Χημικός Τύπος:

Χημική Εξίσωση ($130\text{ }^\circ\text{C}$):

Χημική Εξίσωση ($300\text{ }^\circ\text{C}$):

Παρόλο που το $S_2O_6^{2-}$ ιόν θερμοδυναμικά είναι ένα καλό αναγωγικό σώμα, δεν αντιδρά με οξειδωτικά σώματα σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο, στους $75\text{ }^\circ\text{C}$ και σε όξινο περιβάλλον μπορεί να οξειδωθεί. Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων χημικής κινητικής χρησιμοποιώντας το βρώμιο ως οξειδωτικό.

- d) Γράψτε τη χημική εξίσωση για την αντίδραση μεταξύ του βρωμίου και του $S_2O_6^{2-}$ ιόντος.

Οι αρχικές ταχύτητες (v_0) της αντίδρασης προσδιορίστηκαν σε μία σειρά από πειράματα που έγιναν στους $75\text{ }^\circ\text{C}$.

$[Br_2]_0$ (mmol/dm ³)	$[Na_2S_2O_6]_0$ (mol/dm ³)	$[H^+]_0$ (mol/dm ³)	v_0 (nmol dm ⁻³ s ⁻¹)
0,500	0,0500	0,500	640
0,500	0,0400	0,500	511
0,500	0,0300	0,500	387
0,500	0,0200	0,500	252
0,500	0,0100	0,500	129
0,400	0,0500	0,500	642
0,300	0,0500	0,500	635
0,200	0,0500	0,500	639
0,100	0,0500	0,500	641
0,500	0,0500	0,400	511
0,500	0,0500	0,300	383
0,500	0,0500	0,200	257
0,500	0,0500	0,100	128

- e) Προσδιορίστε την τάξη της αντίδρασης ως προς Br_2 , H^+ και $S_2O_6^{2-}$, την πειραματική εξίσωση της αντίδρασης, και την τιμή και τις μονάδες της σταθεράς της ταχύτητας.

Τάξη αντίδρασης για Br_2 :

για H^+ :

για $S_2O_6^{2-}$:

Πειραματική Εξίσωση Ταχύτητας:

k :

Σε παρόμοια πειράματα χρησιμοποιήθηκαν ως οξειδωτικά στους 75 °C, χλώριο, βρωμικά ιόντα, υπεροξείδιο του υδρογόνου, και χρωμικά ιόντα. Οι εξισώσεις ταχύτητας αυτών των αντιδράσεων είναι ανάλογες με αυτήν που βρέθηκε για το βρώμιο. Οι μονάδες όλων των σταθερών ταχύτητας είναι ίδιες και οι τιμές τους είναι $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), και $2,54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Έγιναν επίσης πειράματα με οξινισμένο διάλυμα διθειονικό νάτριο (sodium dithionate) χωρίς την προσθήκη οξειδωτικού. Παρακολουθώντας τη διαδικασία με φασματοσκοπία UV (UV spectrophotometry), παρατηρήθηκε η αργή εμφάνιση μιας ζώνης απορρόφησης (absorption band) περί τα 275 nm. Το όξινο θειικό ιόν που είναι προϊόν της αντίδρασης δεν απορροφά πάνω από τα 200 nm.

- η) Δώστε το χημικό τύπο του είδους, στο οποίο οφείλεται κυρίως η νέα ζώνη απορρόφησης (absorption band) και γράψτε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης που πραγματοποιείται απουσία οξειδωτικού.

Χημικός τύπος του είδους :

Αντίδραση:

Έγινε ένα πείραμα στους 75 °C με τις ακόλουθες αρχικές συγκεντρώσεις: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3$ και $[\text{H}^+] = 0,70 \text{ mol/dm}^3$. Στη διάρκεια του πειράματος μελετήθηκε η μεταβολή της απορρόφησης στα 275 nm. Με βάση αυτή τη μελέτη έγινε μια καμπύλη της απορρόφησης σε συνάρτηση με το χρόνο που αντιστοιχεί σε ψευδο-πρώτης τάξεως αντίδραση με χρόνο ημι-ζωής 10 ώρες και 45 λεπτά.

- g) Υπολογίστε τη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης.

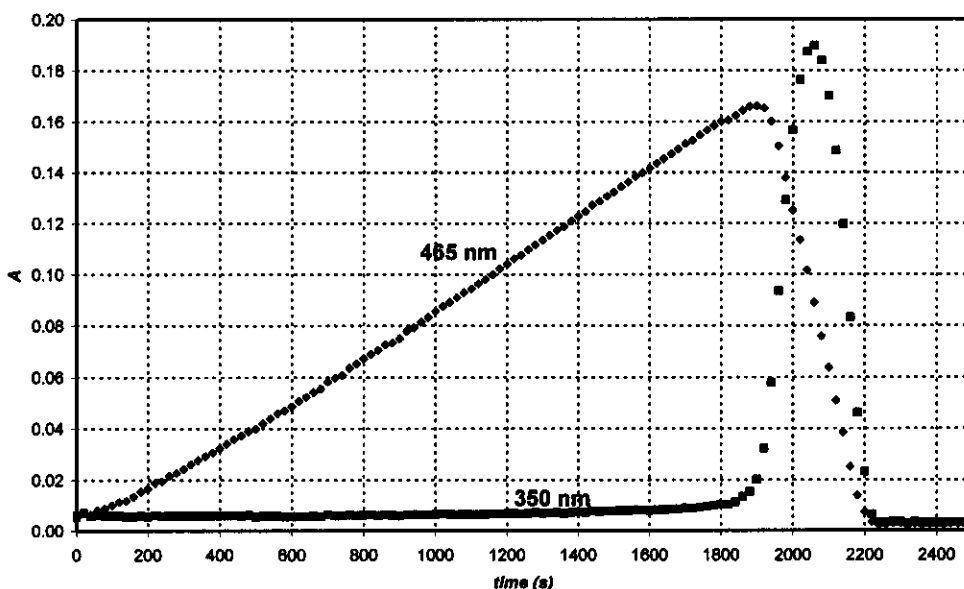
k:

Εισηγηθείτε μια χημική εξίσωση του σταδίου που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης όταν χρησιμοποιηθεί οξειδωτικό.

Χημική εξίσωση του σταδίου που καθορίζει την ταχύτητα:

Όταν το υπεριοδικό ιόν (Το οποίο είναι παρόν ως H_4IO_6^- σε υδατικό διάλυμα) χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικό για το διθειονικό ιόν, το πείραμα παρακολουθήθηκε φασματοσκοπικά στους 75°C και σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος. Το διάγραμμα απορρόφησης σε συνάρτηση με το χρόνο φαίνεται στην επόμενη σελίδα. Οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι: $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{H}^+] = 0,728 \text{ mol/dm}^3$. Στα 465 nm, μόνο το I_2 απορροφά και ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης είναι $715 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Στα 350 nm, μόνο το I_3^- απορροφά και ο

συντελεστής μοριακής απορρόφησης είναι $11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Το μήκος της οπτικής διαδρομής ήταν $0,874 \text{ cm}$.



h) Γράψτε τις χημικές εξισώσεις της αντίδρασης που αυξάνει την απορρόφηση στα 465 nm , και της αντίδρασης που μειώνει την απορρόφηση στα 465 nm .

Αύξηση:

Μείωση:

Υπολογίστε το χρόνο που απαιτείται στα 465 nm για να φτάσει η απορρόφηση στο μέγιστο.

t_{max} :

Ποιά αναμένετε να είναι η αναλογία της κλίσης της καμπύλης απορρόφησης στην περιοχή αύξησης προς τη κλίση της καμπύλης απορρόφησης στην περιοχή μείωσης (μετρημένες στα 465 nm)

Αναλογία κλίσεων:

Πρόβλημα 8

7 % του ολικού βαθμού

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	Task 8
3	3	4	3	3	2	7	3	5	32

Η δεσποινίς Ζ είναι μία λαμπρή φοιτήτρια της οποίας η ερευνητική εργασία ήταν να μελετήσει τη συμπλοκοποίηση όλων των ιόντων των λανθανίδων (III) με νεοσχεδιασμένους υποκαταστάτες (complexing ligands). Μια μέρα κατέγραψε τη UV-vis απορρόφηση του Ce(III) και ενός ιδιαίτερα ασθενούς συμπλοκοποιητή με ένα φασματοφωτόμετρο. Παρατήρησε ότι μερικές μικρές φυσαλίδες είχαν σχηματιστεί στην κλειστή κυψελίδα στο τέλος του δωδεκάωρου πειράματος. Σύντομα κατάλαβε ότι η παρουσία του υποκαταστάτη δεν ήταν απαραίτητη για την εμφάνιση αυτών των φυσαλίδων και συνέχισε τα πειράματα της με οξινισμένο διάλυμα CeCl₃. Επιπλέον ανακάλυψε ότι δε σχηματίζονταν φυσαλίδες όταν το διάλυμα ήταν μέσα στο φασματοφωτόμετρο χωρίς αυτό να είναι αναμμένο. Στη συνέχεια η δεσποινίς Ζ χρησιμοποίησε ένα μικρό δοχείο quartz, μέσα στο οποίο βύθισε ένα εκλεκτικό ηλεκτρόδιο χλωριούχων ιόντων, επίσης είχε τη δυνατότητα να παίρνει σε τακτά χρονικά διαστήματα δείγματα για φασματοφωτομετρικές μετρήσεις. Ρύθμισε (calibrated) το εκλεκτικό ηλεκτρόδιο ιόντων χλωρίου χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά διαλύματα NaCl και πήρε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

$c_{\text{NaCl}} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$	$E \text{ (mV)}$
0.1000	26.9
1.000	-32.2

- a) Δώστε ένα τύπο για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των χλωριούχων ιόντων αγνώστου δείγματος με βάση την τιμή του δυναμικού του ηλεκτροδίου (E) που μετρήθηκε (για το άγνωστο δείγμα).

[Cl⁻] =

Η δεσποινίς Ζ υπολόγισε επίσης το συντελεστή μοριακής απορρόφησης για το Ce³⁺ ($\epsilon = 35,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) στα 295 nm, και για περισσότερη ασφάλεια υπολόγισε και το συντελεστή μοριακής απορρόφησης του Ce⁴⁺ ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- b) Δώστε ένα τύπο για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του Ce³⁺ χρησιμοποιώντας τη μέτρηση της απορρόφησης στα 295 nm (A) μετρημένη σε διάλυμα που περιέχει CeCl₃ [οπτική διαδρομή κυψελίδας (cuvette path length): 1,000 cm].

[Ce³⁺] =

Η δεσποινίς Ζ ετοίμασε ένα διάλυμα που περιείχε 0,0100 mol/L CeCl₃ και 0,1050 mol/L HCl, και άρχισε το πείραμα της ανάβοντας μια λάμπα με τοιχώματα quartz. Το HCl δεν απορροφά στα 295 nm.

- c) Ποιές ήταν οι αναμενόμενες αρχικές ενδείξεις απορρόφησης και δυναμικού;

$$A_{295\text{nm}} =$$

$$E =$$

Πριν το ποσοτικό πείραμα η δεσποινίς Z μάζεψε το αέριο που εκλύθηκε σε ένα πολύ προσεκτικά εξουδετερωμένο διάλυμα methyl orange (Δείκτης οξειδοαναγωγής και οξέος-βάσης). Παρόλο που είδε να το διαπερνούν φουσαλίδες το χρώμα δεν άλλαξε ούτε ξεθώριασε ακόμα και μετά από μια μέρα συνεχούς ροής.

- d) Με βάση τα δεδομένα αυτού του πειράματος δώστε τους χημικούς τύπους δύο αερίων, που αποκλείεται να βρίσκονται στο δείγμα που έχει φωτοβοληθεί.

Κατά τη διάρκεια του ποσοτικού πειράματος κατέγραψε τις τιμές της απορρόφησης και του δυναμικού σε τακτά χρονικά διαστήματα. Η αβεβαιότητα των φωτομετρικών μετρήσεων είναι $\pm 0,002$ και αυτή των μετρήσεων δυναμικού είναι $\pm 0,3$ mV.

Διάρκεια (min)	0	120	240	360	480
$A_{295\text{ nm}}$	0,3496	0,3488	0,3504	0,3489	0,3499
E (mV)	19,0	18,8	18,8	19,1	19,2

- e) Προσδιορίστε τη μέση ταχύτητα μεταβολής των συγκεντρώσεων του Ce^{3+} , Cl^- , και H^+ .

$$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$$

$$d[\text{Cl}^-]/dt =$$

$$d[\text{H}^+]/dt =$$

Την επόμενη μέρα η δεσποινίς Z χρησιμοποίησε μια ισχυρή μονοχρωματική ακτινοβολία (254 nm) εντάσεως 0,0500 W. Οδήγησε την ακτίνα διαμέσου ενός, μήκους 5-cm, quartz φωτοαντιδραστήρα που είχε γεμίσει με το ίδιο οξινισμένο διάλυμα CeCl_3 που είχε χρησιμοποιήσει και πρωτίτερα. Μέτρησε το συντελεστή μοριακής απορρόφησης του Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) στα 254 nm.

- f) Ποιά ποσοστό του φωτός απορροφάται σε αυτή την πειραματική διάταξη;

Κατασκευάστηκε διάταξη που δίνει τη δυνατότητα το αέριο που παράγεται, αφού διέλθει μέσα από μια παγίδα υγρασίας, για να απομακρυνθούν τα ίχνη των ατμών νερού, να διαβιβάζεται σε ένα κλειστό θάλαμο όγκου 68 mL. Ο θάλαμος είναι εξοπλισμένος με μανόμετρο ακριβείας και αναφλεκτήρα. Αρχικά έβαλε στο θάλαμο ξηρό αργό και η πίεση ήταν 102165 Pa και στη συνέχεια άναψε τη λάμπα και άρχισε να συλλέγει το αέριο. Σε 18,00 ώρες, η πίεση έφτασε τα 114075 Pa. Η θερμοκρασία ήταν σταθερά 22°C.

g) Προσδιορίστε την ποσότητα του αερίου που συλλέχθηκε στο θάλαμο.

n_{gas} :

Σε αυτό το σημείο η δεσποινίς Z έσβησε τη λάμπα και πάτησε το κουμπί του αναφλεκτήρα. Όταν ο θάλαμος ψύχθηκε στην αρχική θερμοκρασία, η τελική πίεση ήταν 104740 Pa.

Προτείνετε χημικό τύπο αερίου / χημικούς τύπους αερίων που σχηματίστηκαν και συλλέχτηκαν. Δώστε την εξίσωση της αρχικής χημικής αντίδρασης που πραγματοποιήθηκε με την φωτοβόληση.

Αέριο(ια):

Αντίδραση:

h) Ποιά θα μπορούσε να είναι η τελική πίεση μετά την ανάφλεξη εάν ο θάλαμος γεμιζόταν με τα αέρια για 24 ώρες πριν την ανάφλεξη.

$p =$

Όνοματεπώνυμο:

Κωδικός: CYP-

i) Προσδιορίστε την κβαντική απόδοση σχηματισμού προϊόντων στο διάλυμα Ce(III).

Κβαντική απόδοση:

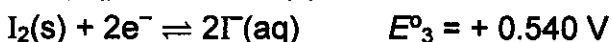
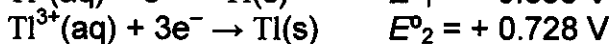
Πρόβλημα 9

6% του ολικού βαθμού

9a	9b	9c	9d	Task 9
12	21	15	9	57

Το στοιχείο θάλλιο (Thallium) υπάρχει σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις: Tl^+ and Tl^{3+} . Τα ιόντα ιωδίου μπορούν να ενωθούν με το ιώδιο σχηματίζοντας τρι-ιωδιούχα ιόντα (I_3^-) σε υδατικά διαλύματα.

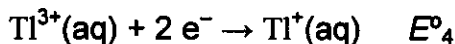
Τα κανονικά δυναμικά οξειδοαναγωγής για μερικές από τις σχετικές αντιδράσεις είναι:



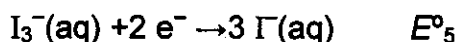
Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$: $K_1 = 0.459$.

Η θερμοκρασία θεωρείται σταθερή $T=25^\circ\text{C}$ για όλο το πρόβλημα.

a) Υπολογίστε το δυναμικό οξειδοαναγωγής για τις παρακάτω αντιδράσεις:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Γράψτε τους εμπειρικούς τύπους για όλες τις θεωρητικά δυνατές ουδέτερες ενώσεις οι οποίες περιέχουν ένα ιόν θαλίου και οποιοδήποτε αριθμό ιόντων ιωδίου ή/και τρι-ιωδιούχων ιόντων ως ανιόν ή ανιόντα.

Υπάρχει ένας εμπειρικός τύπος που μπορεί να ανήκει σε δύο διαφορετικές ενώσεις. Ποιός είναι;

Με βάση τα κανονικά δυναμικά οξειδοαναγωγής, ποιά από τα δύο ισομερή που αναφέρονται πιο πάνω είναι πιο σταθερό σε πρότυπες συνθήκες; Γράψτε τη χημική αντίδραση ισομερίωσης από το ένα στο άλλο ισομερές του ιωδιούχου θαλίου.

Πιο σταθερό:

Ισομερίωση:

Σχηματισμός συμπλόκου μπορεί να αναστρέψει αυτή την ισορροπία. Η ολική (αθροιστική) σταθερά της αντίδρασης για το σχηματισμό του συμπλόκου $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ είναι $\beta_4 = 10^{35,7}$

- c) Γράψτε την αντίδραση που γίνεται όταν διάλυμα του πιο σταθερού ισομερούς του ιωδιούχου θαλίου κατεργάζεται με περίσσεια ΚΙ. Υπολογίστε τη σταθερά ισορροπίας για αυτή την αντίδραση.

Αντίδραση:

K_2 :

Αν το διάλυμα του πιο σταθερού ισομερούς του ιωδιούχου θαλίου κατεργασθεί με ένα ισχυρά βασικό αντιδραστήριο, μπορεί να παρατηρηθεί καθίζηση μίας μαύρης ουσίας. Μετά την απομάκρυνση του νερού που περιέχεται στο ίζημα, το απομένον υλικό περιέχει 89,5% θάλιο (κατά μάζα).

- d) Ποιός είναι ο εμπειρικός τύπος αυτής της ένωσης; Δείξτε τους υπολογισμούς σας. Γράψτε μια ισοσταθμισμένη εξίσωση για το σχηματισμό της.

Όνοματεπώνυμο:

Κωδικός: CYP-

Χημικός τύπος:

Χημική εξίσωση: