

40th International
Chemistry
Olympiad

שאלות תאורטיות

17 ביולי 2008

בודפשט, הונגריה

Name:

Code: ISR-

הוראות כלליות

- כתבו את שמכם ואת הקוד האישי שלכם בכל עמוד.
- לרשותכם 5 שעות להשלמת כל השאלות. התחילו לעבוד רק לאחר שתקבלו חוראת START.
- השתמשו רק בעט ובמחשבון שקיבלתם.
- יש לכתוב את כל התשובות במקומות המיועדים לכך בטופס המבחן. כל מה שייכתב במקום אחר לא ייבדק ולא יינתן לו ציון. תוכלו להשתמש בצד האחורי של הדף כטיוטה.
- כתבו חישובים רלוונטיים בתוך המיקום המתאים, כאשר יש צורך בכך. אם תכתבו רק את התשובה הסופית עבור בעיות מסובכות, לא תקבלו על כך ציון.
- כאשר תסיימו את המבחן, עליכם לשים את המבחן בתוך המעטפה שסיפקו לכם. אל תסגרו אותה.
- עליכם להפסיק לעבוד מיד כאשר תינתן חוראת STOP. עיכוב של 3 דקות בביצוע ההוראה עלול לגרום לפסילת המבחן שלכם.
- אל תעזבו את מקומכם עד שתקבלו אישור מהאחראי.
- מבחן זה מכיל 32 עמודים. קראו בעיון כל מילה ומילה. עבדנו על זה קשה, אחרי שתיית בירה ופיצוחים!!!!
- הגרסה הרשמית באנגלית תינתן לכם אם תבקשו, לצורך הבהרות בלבד.

בהצלחה!!!!

Good Luck!!!

Name:

Code: ISR-

קבועים ונוסחאות

Avogadro constant:
מספר אבוגדרו

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Ideal gas equation:
משוואת הגזים האידיאליים

$$pV = nRT$$

Gas constant:
קבוע הגזים

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Gibbs energy:
אנרגיית גיבס

$$G = H - TS$$

Faraday constant:
קבוע פראדיי

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{cell}^\circ$$

Planck constant:
קבוע פלאנק

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Nernst equation:
משוואת נרנסט

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$$

Speed of light:
מהירות האור

$$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Energy of a photon:
אנרגיה של פוטון

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Zero of the Celsius scale:
אפס בסקלת צלזיוס

$$273.15 \text{ K}$$

Lambert-Beer law:
חוק בר-למברט

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$$

בחישובי קבוע שיווי המשקל כל הריכוזים מתייחסים לריכוזים סטנדרטיים של 1 mol/dm^3 .
לאורך כל המבחן, התייחס לכל הגזים כאידיאליים.

In equilibrium constant calculations all concentrations are referenced to a standard concentration of 1 mol/dm^3 . Consider all gases ideal throughout the exam.

Periodic table with relative atomic masses הטבלה המחזורית ומסות אטומיות יחסיות

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| 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 La-Lu | 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 Ac-Lr | 104 Rf - | 105 Db - | 106 Sg - | 107 Bh - | 108 Hs - | 109 Mt - | 110 Ds - | 111 Rg - | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 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 - |

Name:

Code: ISR-

6% מהציון הכללי (מעבדה+עיוני)

שאלה מספר 1

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

התווית, המודבקות על בקבוק המכיל תמיסה מימית מהולה של חומצה כלשהי, נפגמה. ניתן היה לקרוא רק את ריכוז החומצה. בהישג יד נמצא מכשיר pH meter, ומדידה מהירה הראתה כי ריכוז יוני המימן זהה לערך הרשום על התווית.

(a) כתוב נוסחאות של 4 חומצות שהיו יכולות להיות בתמיסה זו, אם ה-pH השתנה ביחידה אחת לאחר מיחול פי 10.

| | | | |
|--|--|--|--|
| | | | |
|--|--|--|--|

(b) האם ייתכן שהתמיסה הכילה חומצה גפרתית, sulfuric acid?

נתון: Sulfuric acid: $pK_{a2} = 1.99$

No Yes

אם תשובתך הינה "כן", חשב את ה-pH (או לפחות נסה להעריך אותו), ופרט חישוביך.

| |
|------------|
| <p>pH:</p> |
|------------|

Name:

Code: ISR-

(c) האם ייתכן שהתמיסה הכילה חומצה אצטית, acetic acid?

נתון: Acetic acid: $pK_a = 4.76$

No Yes

אם תשובתך הינה "כן", חשב את ה-pH (או לפחות נסה להעריך אותו), ופרט חישוביך.

pH:

Name:

Code: ISR-

(d) האם יכול להיות שהתמיסה הכילה EDTA (ethylene diamino tetraacetic acid)?

נתון: EDTA: $pK_{a1} = 1.70$, $pK_{a2} = 2.60$, $pK_{a3} = 6.30$, $pK_{a4} = 10.60$

No Yes

אם תשובתך הינה "כן", חשב מה היה הריכוז.

EDTA:

Name:

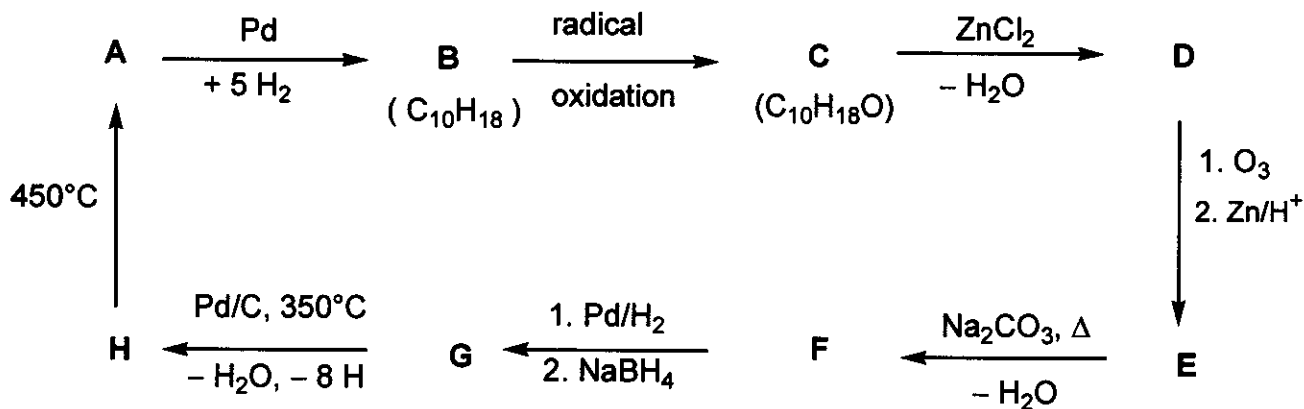
Code: ISR-

7% מהציון הכללי

שאלה מספר 2

| |
|--------|
| Task 2 |
| 18 |
| |

קבע וצייר את המבנה של החומרים המסומנים A-H בהתבסס על המידע הנתון בסכימה הבאה (אין צורך לסמן סטריאוכימיה).



רמזים:

- החומר A הינו פחמימן ארומאטי ידוע.
- תמיסה של החומר C בהקסאן (hexane) מגיבה עם נתרן (ניתן לזהות שחרור של גז), אך C איננו מגיב עם חומצה כרומית (Chromic Acid).
- בספקטרוסקופית ^{13}C NMR הראו שהחומרים D ו-E מכילים רק שני סוגים של קבוצות CH_2 .
- כאשר מחממים תמיסה של E עם סודיום קרבונט (Sodium Carbonate) נוצר בהתחלה חומר ביניים לא יציב, אשר נותן את החומר F בתגובת דהידרטאציה (dehydration).

| | | | |
|---|---|---|---|
| A | B | C | D |
| H | G | F | E |

Name:

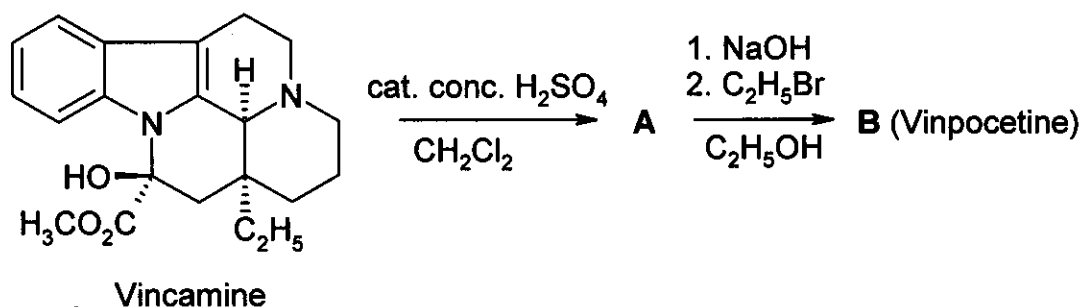
Code: ISR-

6% מהציון הכללי

שאלה מספר 3

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

התרופה Vinpocetine (Carvinton®, Calan®) הינה אחת מהתרופות הנמכרות ביותר, שפותחה בהונגריה. הכנתה מסתמכת על חומר המוצא הטבעי (+)-vincamine ($C_{21}H_{26}O_3N_2$) אשר מבודד מצמח הגפן, *vinca minor*. הטרנספורמציה של (+)-vincamine ל vinpocetine מתבצעת בשני שלבים כפי שמתואר בסכימה הבאה:



כל אחד מחומרים (A-F) הינו אננטיומר טהור (enantiomerically pure compound).

- ההרכב (אנליזת יסודות) של החומר A הינו: C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%.
- לחומר B יש עוד 3 סטריאואיזומרים נוספים (B has 3 other stereoisomers).

(a) הצע מבנים לחומר הביניים A ו ל- vinpocetine (B).

| A | B |
|---|---|
| | |

Name:

Code: ISR-

חקר המטאבוליזם של כל תרופה מהווה חלק ניכר בתהליך התייעוד (דוקומנטציה) שלה. ישנם ארבעה מטבוליטיים עיקריים הנוצרים כל אחד מ-vinpocetine (B): החומרים C ו-D נוצרים בתגובות הידרוליזה או הידרטאציה (hydrolysis or hydration reactions), בעוד שהחומרים E ו-F הינם תוצרי חימצון.

רמזים:

- חומציות המטאבוליטים קטנה לפי הסדר הבא: $C \gg E \gg D$. החומר F אינו מכיל מימן חומצי.
- לכל אחד מחומרים C ו-E ישנם עוד 3 סטריאואיזומרים נוספים, בעוד שלכל אחד מהחומרים D ו-F יש עוד 7 סטריאואיזומרים נוספים.
- F הינו די-יון בעל חמש טבעות (pentacyclic zwitterion) ואנליזת היסודות שלו זהה לזו של החומר E: C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%.
- יצירת החומר E מהחומר B מתרחשת בתבנית אלקטרופילית (suggests an electrophilic attack).
- יצירת החומר D מהחומר B הינה רגיוסלקטיבית וסטריאוסלקטיבית (The formation of D from B is both regio- and stereoselective)

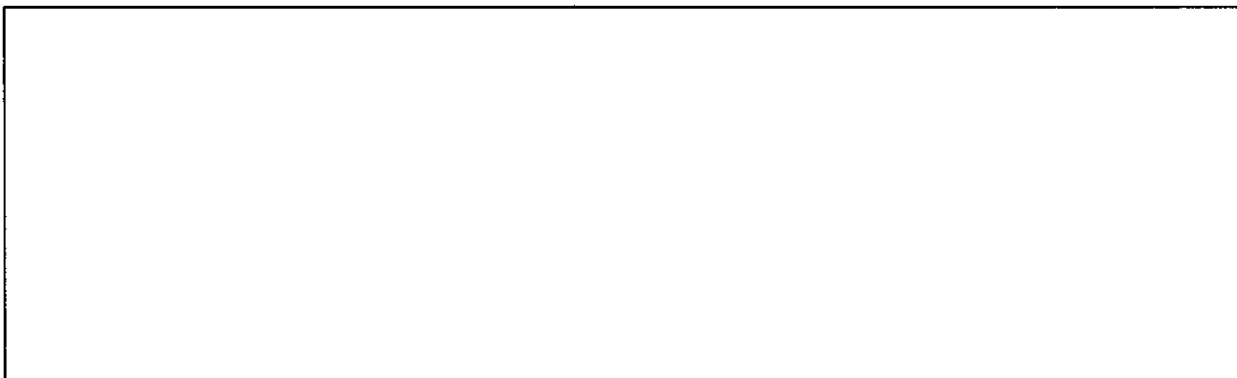
(b) הצע מבנה אפשרי אחד לכל אחד מהמטאבוליטים C, D, E, ו-F.

| | |
|---|---|
| C | D |
| E | F |

Name:

Code: ISR-

(c) צייר מבנה רוזנטיבי עבור החומר B המסביר את ההיווצרות הרגיוסלקטיבית (regioselective) של החומר D ואת העדרותו של הרגיואיזומר (regioisomer) האחר.



Name:

Code: ISR-

6% מהציון הכללי

שאלה מספר 4

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

פתיחת הטבעת הינה אחת התגובות העיקריות באוקסירנים (אפוקסידים) (oxiranes – epoxides). ניתן לבצע את התגובה במספר דרכים.

בקטליזה חומצית התגובה מתרחשת דרך צורון דמוי-קטיון (דמוי יון קרבניום), (carbenium ion-like). עבור אוקסירנים מותמרים, כיוון פתיחת הטבעת (איזה קשר C-O נשבר) תלוי ביציבות של חומר הביניים המכיל את יון הקרבניום. ככל שחומר הביניים בעל יון הקרבניום יציב יותר, יש סיכוי גדול יותר לקבלו. לעומת זאת, יון קרבניום פתוח (בעל מבנה מישורי, planar) נוצר רק אם היון הוא שלישוני, בנזילי או אלילי.

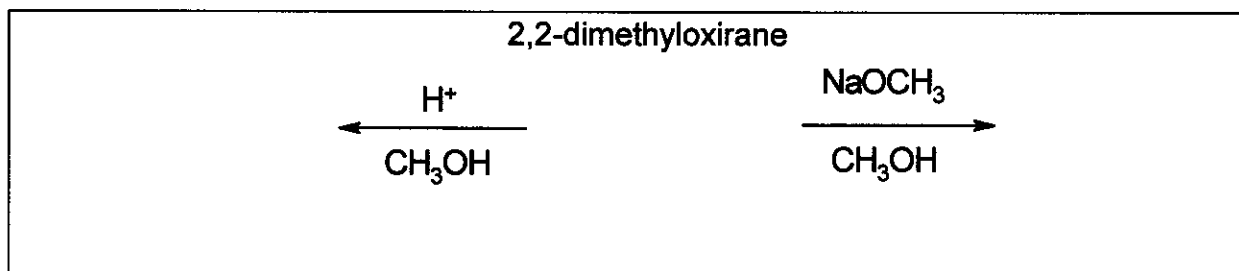
בקטליזה בסיסית, קשר ה-C-O העיקרי שנשבר הוא זה שמופרע פחות מבחינה סטרית.

שמור על הסטריאוכימיה לאורך כל השאלה. כדי לצייר או לתאר סטריאוכימיה השתמש אך ורק בסימון הקשרים הבא, ולא בשום סימון אחר: 

(a) צייר את המבנה של חומר המוצא ושל התוצרים העיקריים כאשר 2,2-dimethyl-oxirane (1,2-epoxy-2-methylpropane) מגיב עם מתנול בטמפרטורות נמוכות, מקוטלז ע"י:

(i) חומצה גופרתית, sulfuric acid

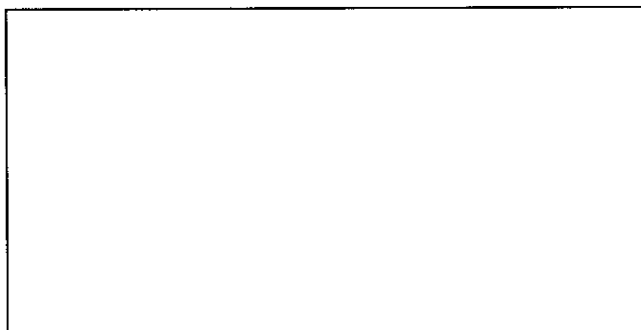
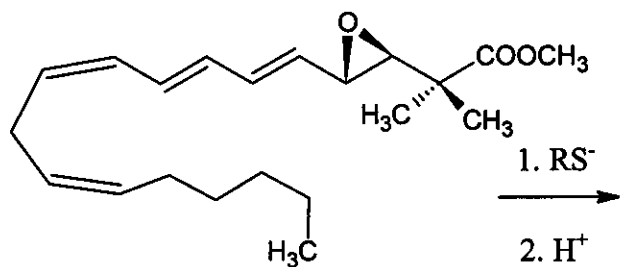
(ii) NaOCH₃.



Name:

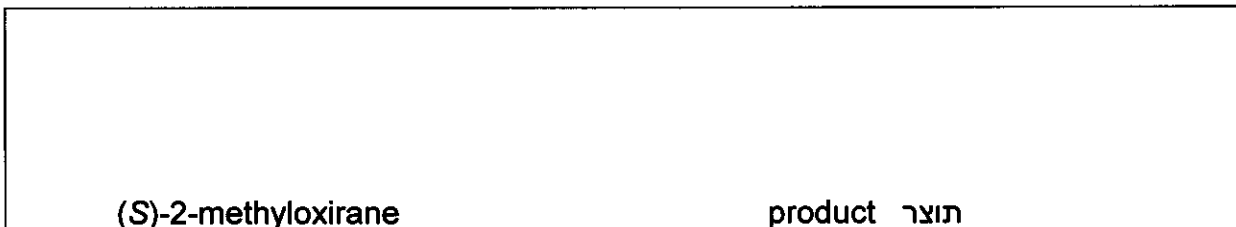
Code: ISR-

(b) צייר את המבנה של התוצר העיקרי המתקבל כאשר הטבעת האפוקסידיית של הנגזרת של החומר leukotriene נפתחת עם תיולאט (thiolate) (RS^-) .



ניתן להשתמש גם בחומרים אלומינוסיליקטיים (aluminosilicates) פרוזויביים חומציים שונים בתור זרזים (קטליזטורים) בתגובות טרנספורמציה של אלקיל-אוקסירנים. בנוסף לפתיחת הטבעת, נמצא כי הדימריזציה ליצירת טבעת (cyclic dimerisation) הינו התהליך העיקרי ליצירה של נגזרות של 1,4-dioxane, בעיקר. (טבעת רוויה של שישה אטומים, עם שני אטומי חמצן בעמדות 1 ו-4 של שלד הטבעת).

(c) צייר את המבנה/ים של הנגזרת או הנגזרות הסבירה/ות ביותר של 1,4-dioxane כאשר תומר המוצא הוא ((S)-1,2-epoxypropane) ((S)-2-methyloxirane). בנוסף, צייר גם את המבנה של חומר המוצא.



Name:

Code: ISR-

(d) צייר את המבנה/ים של 1,4-dioxane(s) המותמרים כאשר האפוקסיד המגיב כחומר מוצא הינו *(R)*-1,2-epoxy-2-methylbutane (*(R)*-2-ethyl-2-methyloxirane) בנוסף, צייר גם את המבנה של חומר המוצא.

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

(e) צייר את המבנה/ים של 1,4-dioxane(s) המותמרים כאשר התגובה מתבצעת עם תערובת רצמית של 1,2-epoxy-2-methylbutane (2-ethyl-2-methyloxirane).

Name:

Code: ISR-

7% מהציון הכולל

שאלה מספר 5

| | | |
|----|----|--------|
| 5a | 5b | Task 5 |
| 67 | 33 | 100 |
| | | |

A ו-B הינם חומרים גבישיים בצבע לבן. לשניהם מסיסות גבוהה ביותר במים, וניתן לחמם אותם במתינות (עד ל- 200 °C) ללא שינוי, אולם שניהם מתפרקים בטמפרטורות גבוהות יותר. אם מוסיפים תמיסה מימית המכילה 20.00 גרם חומר A (התמיסה הינה בסיסית מעט, $pH \approx 8.5-9$) לתמיסה מימית המכילה 11.52 גרם חומר B (התמיסה הינה חומצית מעט, $pH \approx 4.5-5$), נוצר משקע לבן, C, ומשקלו 20.35 גרם לאחר סינון, שטיפה וייבוש. התסנין הינו ניטרילי, וכאשר מגיבים אותו עם תמיסת KI חומצית מתרחשת תגובה לקבלת צבע חום. כאשר מרתיחים את התסנין הניטרילי, הוא מתאדה ללא השארת כל שארית שהיא.

ניתן לחכין את המוצק הלבן D ע"י חימום של החומר A ללא נוכחות אוויר. D מגיב עם מים בתגובה אקסותרמית, ומתקבלת תמיסה חסרת צבע. אם משאירים תמיסה זו בכלי פתוח, שוקע ממנה באיטיות רבה מוצק לבן E, ונשארים בתמיסה רק מים. לאחר חשיפה ממושכת לאוויר בטמפרטורת החדר, גם המוצק D הופך לחומר E. לעומת זאת, אם מחממים את החומר D באוויר ל- 500 °C, נוצר חומר לבן אחר, F, הנמס בקושי במים ומסתו הינה 85.8% מהמסה של החומר E הנוצר מאותה כמות של D. כאשר מגיבים את F עם תמיסת KI חומצית מתרחשת תגובה לקבלת צבע חום.

ניתן להפוך את E בחזרה ל-D, אולם יש לשרוף אותו בטמפרטורה של מעל 1400 °C לשם כך. התגובה בין B ו-D במים יוצרת את המשקע C, ומלווה ביצירת ריח אופייני.

(a) כתוב את נוסחאות החומרים A – F.

| | | |
|---|---|---|
| A | B | C |
| D | E | F |

Name:

Code: ISR-

(b) כתוב משוואות מאוזנות עבור כל אחת מהתגובות שהוזכרו בשאלה (אין צורך לכתוב את משוואת הפירוק התרמי של החומר B).

Equations:

משוואות:

7% מהציון הכולל

שאלה מספר 6

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

ניתן לקבל משקע ירוק, נוצתי, אם מבעבעים גז כלור לתוך מים בטמפרטורה הקרובה לנקודת הקיפאון שלהם. משקעים דומים נוצרים עם גזים אחרים, כמו מתאן וגזים אצילים. חומרים אלה מאד מעניינים בגלל הכמויות הגדולות של חומרים הנקראים מתאן-הידראטים, methane-hydrates, שאמורות להתקיים בטבע (בכמות ברת השוואה למרבצי גז אחרים).

לכל המשקעים האלה מבנים דומים. מולקולות המים הנמצאות בטמפרטורה הגבוהה במעט מנקודת הקיפאון שלהן, יוצרות מבנה הקשור בקשרי מימן. מולקולות הגז מייצבות את המסגרת הזו על ידי כך שהן ממלאות את החללים הגדולים יחסית במבנה המים, ליצירת מבנים מרושתים, הנקראים clathrates.

לגבישים של ה-clathrates של מתאן וכלור יש אותו מבנה. המאפיין העיקרי שלהם הינו היווצרות מבנים דודקאהדראליים, dodecahedra, מ-20 מולקולות מים. ניתן לתאר את יחידת התא של הגביש כסידור בעל גאומטריה של קוביה ממורכזת גוף, body-centered cubic, הבנוי ממבנים דודקאהדראליים אלה, שהינם גופים כמעט כדוריים. המבנים הדודקאהדראליים מחוברים ביניהם דרך מולקולות מים נוספות, הממוקמות על הפאות של תא היחידה. ישנן 2 מולקולות מים בכל פאה של יחידת התא. אורך הצלע של תא היחידה הינו 1.182 nm.

ישנם שני סוגי חללים, cavities, במבנה הזה. האחד הוא החלל הפנימי במבנה הדודקאהדראלי (A). חללים אלה קטנים יותר מאשר הסוג השני של החללים, (B), כמוהם ישנם 6 בכל תא יחידה.

(a) כמה חללים מסוג A ישנם בתא יחידה?

(b) כמה מולקולות מים ישנן בתא יחידה?

(c) אם כל חלל מכיל בתוכו מולקולה אורחת, מהו היתס בין מספר מולקולות המים למספר המולקולות האורחות?

Name:

Code: ISR-

(d) מתאן הידראט, Methane hydrate, נוצר במבנה המתואר בסעיף (c) בטמפרטורה שבין $0-10^{\circ}\text{C}$.

מחי הצפיפות של ה-clathrate ?

Density:

הצפיפות:

(e) הצפיפות של כלור-הידראט, chlorine hydrate, הינה 1.26 g/cm^3 . מהו היחס בין מספר

מולקולות המים והמולקולות האורחות בגביש?

Ratio:

היחס:

Name:

Code: ISR-

איזה מהחללים סביר שיתמלאו בגביש כלורו-הידראט מושלם, perfect chlorine hydrate? סמן

תשובה אחת או יותר.

- Some A Some B All A All B
חלק מ-A חלק מ-B כל A כל B

רדיוסים אטומיים משקפים מרחקים אטומיים כאשר האטומים קשורים בקשר קוולנטי. רדיוסים של אטומים לא קשורים או רדיוסי ואן-דר-ואלס נותנים מדד לגודל האטומים, כאשר הם אינם קשורים בצורה קוולנטית (מודל כדורים קשיחים).

| Atom האטום | Covalent radius (pm) רדיוס קוולנטי (pm) | Nonbonded radius (pm) רדיוס לא קשור (pm) |
|---------------|--|---|
| H | 37 | 120 |
| C | 77 | 185 |
| O | 73 | 140 |
| Cl | 99 | 180 |

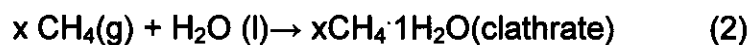
(f) בהתבסס על הרדיוסים הקוולנטיים והרדיוסים הלא קשורים של אטומים אלה, הערך את הגבול העליון והתחתון עבור הרדיוסים הממוצעים של החללים, היכן שאפשר. הראה את נימוקיך.

$< r(A) <$ $< r(B) <$

Name:

Code: ISR-

נתייחס לתהליכים הבאים:



(g) מהם הסימנים של הגדלים המולאריים הבאים בהתייחס לתגובות בכיוון הנתון ב- 4°C ? סמן בעזרת -, 0 או +.

| | סימן Sign |
|---------------------------------|-----------|
| $\Delta G_m(1)$ | |
| $\Delta G_m(2)$ | |
| $\Delta H_m(1)$ | |
| $\Delta H_m(2)$ | |
| $\Delta S_m(1)$ | |
| $\Delta S_m(2)$ | |
| $\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$ | |
| $\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$ | |

Name:

Code: ISR-

8% מהציון הכולל

שאלה מספר 7

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

יון הדיתיונאט, dithionate ion ($S_2O_6^{2-}$), הינו יון אי-אורגני אדיש למדי. ניתן להכינו ע"י בעבוע רציף של גפרית דו חמצנית, sulphur-dioxide, לתוך מי קרח, אליהם מוסיפים מנגן דו חמצני, manganese dioxide, במנות קטנות. בנסיבות אלה, נוצרים יוני דיתיונאט, dithionate, וסולפאט, sulphate.

(a) כתוב את משוואות התגובה המאוזנות עבור שתי התגובות.

לאחר שהתגובה הושלמה, הוסיפו לתערובת $Ba(OH)_2$ עד לשיקוע מלא של יוני הסולפאט. לאחר מכן הוסיפו Na_2CO_3 .

(b) כתוב את המשוואה המאוזנת עבור התגובה המתרחשת עם הוספת Na_2CO_3 .

לאחר מכן מגבשים את הנתרן דיתיונאט, Sodium dithionate, ע"י נידוף חלק מהממס. הגבישים שנוצרו נמסים בקלות במים, ואינם מגיבים ליצירת משקע עם תמיסת $BaCl_2$. כאשר מחממים את המוצק ומשאירים אותו בטמפרטורה של $130^\circ C$, מתרחש איבוד של 14.88% מהמשקל. האבקה הלבנה המתקבלת מתהליך זה מתמוססת היטב במים ואינה מגיבה ליצירת משקע עם תמיסת $BaCl_2$. כאשר דוגמה נוספת של הגבישים המקוריים נשמרת בטמפרטורה של $300^\circ C$ למשך מספר שעות, מתרחש איבוד של 41.34% מהמשקל. האבקה הלבנה המתקבלת מתהליך זה מתמוססת היטב במים ומגיבה עם תמיסת $BaCl_2$ ליצירת משקע לבן.

Name:

Code: ISR-

(c) כתוב את נוסחת הגבישים שהוכנו, וכתוב משוואות מאוזנות עבור שני התהליכים שהתרחשו בחימום.

Formula: נוסחה

Equation (130 °C): משואה

Equation (300 °C): משואה

למרות שיון הדיתיונאט, dithionate ion, הינו חומר מחזור טוב למדי מבחינה תרמודינמית, הוא אינו מגיב בתמיסה עם חומרים מחמצנים בטמפרטורת החדר. אולם, ב-75 °C ניתן לחמצנו בתמיסות חומציות. נערכה סדרה של ניסויים קינטיים עם ברום, bromine, כחומר מחמצן.

(d) כתוב את המשוואה הכימית המאוזנת עבור התגובה בין ברום ויון הדיתיונאט, dithionate ion.

קצבי התגובה ההתחלתיים, initial rates (v_0), נמדדו במספר ניסויים ב-75 °C:

| $[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm ³) | $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/dm ³) | $[\text{H}^+]_0$ (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 |

Name:

Code: ISR-

(e) קבע את סדר התגובה לגבי: Br_2 , H^+ , ו- $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, את משוואת הקצב הנסיונית ואת ערכו ויחידותיו של קבוע הקצב.

Reaction order for Br_2 :

סדר התגובה עבור Br_2

for H^+ :

עבור H^+

for $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$:

עבור $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$

Experimental rate equation:

משוואת הקצב הנסיונית

k:

בניסויים דומים, השתמשו בכלור, chlorine, יון ברומאט, bromate ion, מי חמצן, hydrogen peroxide, ויון כרומאט, chromate ion, כחומרים מחמצנים ב- 75°C . משוואות הקצב עבור תהליכים אלה אנלוגיות לזו שנמדדה עם ברום, היחידות של כל קבועי הקצב זהות, והערכים שהתקבלו הינם:

$$2.53 \cdot 10^{-5} (\text{Cl}_2), 2.60 \cdot 10^{-5} (\text{BrO}_3^-), 2.56 \cdot 10^{-5} (\text{H}_2\text{O}_2), 2.54 \cdot 10^{-5} (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

נערכו גם ניסויים בתמיסה חומצית של נתרן דיתיונאט, sodium dithionate, ללא כל ראגנט מחמצן. כאשר עקבו אחרי התהליכים בספקטרופוטומטריית UV, הופיע באיטיות פס בליעה חדש בסביבות 275 nm. למרות שיון מימן-סולפאט (hydrogen sulphate ion) הינו תוצר התגובה שניתן לגלותו, הוא אינו בולע אור מעל 200 nm.

(f) כתוב את נוסחאות הצורונים האתראיים לבליעה החדשה, וכתוב את המשוואה המאוזנת עבור התגובה המתרחשת בהיעדר חומרים מחמצנים.

Species:
הצורונים

Reaction:
המשוואה

Name:

Code: ISR-

לצורך מעקב אחר הבליעה ב- 275 nm, נערך ניסוי בריכוזים ההתחלתיים הבאים:
[Na₂S₂O₆] = 0.0022 mol/dm³, [HClO₄] = 0.70 mol/dm³ ובטמפרטורה של 75 °C. נמדדה עקומה
קינטית מסדר פסאודו-ראשון, pseudo first-order kinetic curve, עם זמן מחצית חיים של 10 שעות ו-
45 דקות.

(g) חשב את קבוע הקצב של התגובה.

k:

הצע משוואה כימית מאוזנת עבור השלב קובע המהירות עבור התגובות בהן השתמשו בחומרים מחמצנים.

Rate determining step:

שלב קובע מהירות:

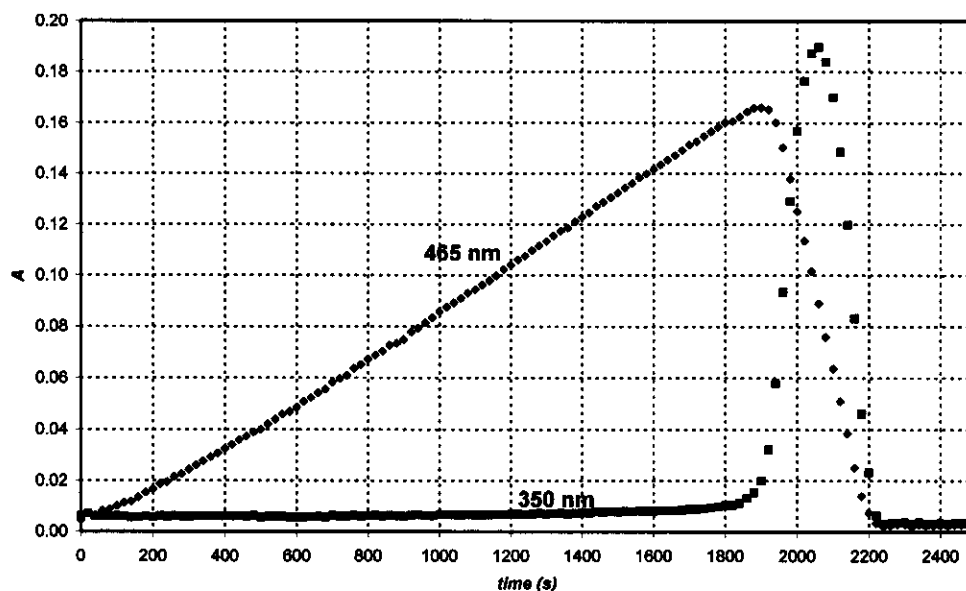
כאשר יון הפריודאט (הנמצא בתמיסה מימית כ- H₄IO₆⁻) שימש כמחמצן בתגובה עם יון הדיטיונאט,
dithionate ion, שתי העקומות הקינטיות המתוארות בגרף שלהלן התקבלו ב-75 °C, באותו ניסוי, בשני
אורכי גל שונים. הריכוזים ההתחלתיים היו:

$$[H_4IO_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3, [Na_2S_2O_6] = 0.0519 \text{ mol/dm}^3, [HClO_4] = 0.728 \text{ mol/dm}^3$$

באורך גל של 465 nm רק I₂ בולע, ומקדם הבליעה המולארי שלו,
molar absorption coefficient, הינו 715 dm³mol⁻¹cm⁻¹. באורך גל של 350 nm, רק I₃⁻ בולע, ומקדם
הבליעה המולארי שלו הינו 11000 dm³mol⁻¹cm⁻¹. אורך הדרך האופטית היה
0.874 cm.

Name:

Code: ISR-



(b) כתוב משוואות כימיות מאוזנות עבור התגובות המתרחשות באיזור בו הבליעה ב- 465 nm עולה, ובאיזור בו הבליעה ב- 465 nm יורדת.

Increase:

עליה:

Decrease:

ירידה:

חשב את הזמן הצפוי עד למכסימום הבליעה בעקומה הקינטית שנמדדה ב- 465 nm.

t_{max} :

Name:

Code: ISR-

תערב את היחס הצפוי בין השיפועים של איזור העליה ואיזור הירידה בעקומה הקינטית שנמדדה ב- 465 nm.

Slope ratio:

היחס בין השיפועים:

7% מהציון הכולל

שאלה מספר 8

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

גברת Z היתה סטודנטית מבריקה, בדומה לאושרי הלימי, שפרויקט המחקר שלה היה למדוד את הקומפלקסציה של כל יוני הלנטנידים התלת ערכיים, lanthanide(III) ions, עם ליגנדות חדשות newly designed complexing ligands. יום אחד היא מדדה בספקטרופוטומטר את הבליעה בתחום ה-UV-vis עבור Ce(III) עם ליגנדה מקמפלקסת חלשה במיוחד. לאחר סיום ניסוי בן 12 שעות, היא הבחינה כי נוצרו כמה בועות קטנות בתוך תא הספקטרופוטומטר הסגור. היא הבינה במהרה כי נוכחות הליגנדה אינה נחוצה כדי להבחין בהיווצרות הבועות, והמשיכה בניסוייה עם תמיסה חומצית של CeCl_3 . בשום מקרה לא נוצרו בועות כאשר היא שמרה על התמיסה בספקטרופוטומטר, מבלי להדליק את המכשיר. בהמשך, גברת Z השתמשה בכלי קטן מקוורץ, בתוכו היא טבלה אלקטרודה סלקטיבית ליון כלוריד, ובו זמנית יכלה לקחת דוגמאות למדידות בספקטרופוטומטר, בפרקי זמן קבועים. היא כיילה את האלקטרודת הכלוריד הסלקטיבית תוך שימוש בשתי תמיסות שונות של NaCl, וקיבלה את התוצאות הבאות:

| c_{NaCl} (mol/dm ³) | E (mV) |
|--|----------|
| 0.1000 | 26.9 |
| 1.000 | -32.2 |

(a) כתוב נוסחה לחישוב ריכוז יון הכלוריד בתמיסת נעלם, לפי קריאת המתח של האלקטרודה, (E).

[Cl⁻] =

גברת Z קבעה גם את מקדם הבליעה המולארי, molar absorption coefficient, עבור Ce^{3+} ($\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ב-295 nm, וגם, ליתר ביטחון, עבור Ce^{4+} ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

(b) כתוב נוסחה לחישוב ריכוז Ce^{3+} מתוך קריאת הבליעה (A) ב-295 nm שנמדדה בתמיסה המכילה CeCl_3 (אורך צלע הקיווטה: 1.000 cm).

[Ce³⁺] =

Name:

Code: ISR-

גברת Z הכינה תמיסה שהכילה $0.0100 \text{ mol/dm}^3 \text{ CeCl}_3$ ו- $0.1050 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$, והתחילה בביצוע הניסוי שלה ע"י הדלקת מנורת קוורץ. HCl אינו בולע ב- 295 nm .

(c) מהם הערכים ההתחלתיים הצפויים עבור הבליעה והמתח?

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

$$E =$$

לפני ביצוע הניסוי הכמותי, גברת Z אספה בזהירות את הגז שנוצר לתוך תמיסה ניטרלית של מתיל אורנג' (אינדיקטור המשמש בתגובות חומצה-בסיס וחימצון-חיזור). למרות שהיא ראתה בועות העוברות דרך התמיסה, הצבע לא השתנה או דהה אפילו לאחר יום שלם.

(d) כתוב נוסחאות של שני גזים, המורכבים מיסודות הקיימים בדוגמה שהוקרנה, שלא ייתכן שהיו אחראיים לתוצאות הניסוי.

במהלך הניסוי הכמותי שלה, היא תיעדה את ערכי הבליעה והמתחים בפרקי זמן קבועים. אי-הודאות של המדידות הספקטרופוטטריות היתה ± 0.002 ושל מדידות המתח היתה $\pm 0.3 \text{ mV}$.

| time (min) | 0 | 120 | 240 | 360 | 480 |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $A_{295 \text{ nm}}$ | 0.3496 | 0.3488 | 0.3504 | 0.3489 | 0.3499 |
| $E \text{ (mV)}$ | 19.0 | 18.8 | 18.8 | 19.1 | 19.2 |

(e) הערך את קצב השינוי הממוצע בריכוזים של Ce^{3+} , Cl^- ו- H^+ .

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

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

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

Name:

Code: ISR-

למחרת, גברת Z השתמשה בקרן אור מונוכרומטית עצמתית, (254 nm), בעצמה של 0.0500 W. היא העבירה אור זה דרך תא תגובה מקוורץ באורך 5-cm המלא באותה תמיסת CeCl_3 חומצית, בה השתמשה קודם לכן. היא מדדה את מקדם הבליעה המולארית, molar absorption coefficient, עבור Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ב-254 nm.

(f) איזה אחוז מהאור נבלע במערך נסיוני זה?

בעזרת המיכשור, היא יכלה להוביל בתחילה את הגז דרך צינור ייבוש, המסלק עקבות של אדי מים, ובהמשך לתוך תא סגור, שנפחו היה 68 cm^3 . התא היה מצויד במד-לחץ מדויק ביותר, high-precision manometer, ובמצית. בהתחלה היא מילאה את התא בארגון יבש בלחץ של 102165 Pa ואחייק הדליקה את המנורה. לאחר 18.00 שעות, הלחץ הגיע ל-114075 Pa. טמפרטורת המיכשור היתה 22.0°C .

(g) הערך את הכמות של הגז שנאסף בתא.

n_{gas} :

בשלב זה, גברת Z כיבתה את האור ולחצה על כפתור ההצתה. כאשר התא התקרר לטמפרטורה ההתחלתית, הלחץ הסופי היה 104740 Pa.

הצע נוסחה/אות לגזים שנוצרו/ונאספו, וכתוב את המשוואה המאוזנת עבור התגובה הכימית המקורית שהתרחשה בזמן ההארה.

| | |
|-----------|---------|
| Gas(es): | גזים: |
| Reaction: | התגובה: |

Name:

Code: ISR-

(h) מה היה הלחץ הסופי לאחר ההצתה אם היו ממלאים את התא 24 שעות לפני ההצתה?

$p =$

(i) העריך את הניצולת הקוונטית, quantum yield, של היווצרות התוצר בתמיסת ה-Ce(III).

Quantum yield:

ניצולת קוונטית :

Name:

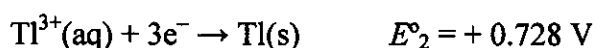
Code: ISR-

6% מהציון הכולל

שאלה מספר 9

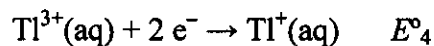
| 9a | 9b | 9c | 9d | Task 9 |
|----|----|----|----|--------|
| 12 | 21 | 15 | 9 | 57 |
| | | | | |

תאליום, Thallium, קיים בשני מצבי חמצון שונים: Tl^+ ו- Tl^{3+} . בתמיסות מימיות, יוני יודיד יכולים להתחבר עם יוד וליצור יוני טרי-יודיד, tri-iodide ions (I_3^-). נתונים פוטנציאלי חיזור סטנדרטיים עבור כמה תגובות רלוונטיות:

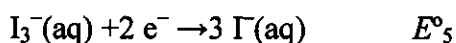


קבוע שיווי המשקל עבור התגובה $I_2(s) + I^-(aq) = I_3^-(aq)$ הינו: $K_1 = 0.459$. השתמש ב- $T=25^\circ\text{C}$ לאורך כל השאלה.

(a) חשב את פוטנציאל החיזור עבור התגובות הבאות:



$E_4^\circ =$



$E_5^\circ =$

(b) כתוב את הנוסחאות האמפיריות עבור כל התרכובות התאורטיות האפשריות הניטרליות, היכולות להכיל יון תאליום אחד וכל מספר של יוני יודיד ו/או טרי-יודיד כאניונים.

Name:

Code: ISR-

ישנה נוסחה אמפירית אחת שיכולה להתאים לשתי תרכובות שונות. מהי?

בהתבסס על פוטנציאלי חיזור סטנדרטיים, איזה משני האיזומרים שהוזכרו לעיל הינו האיזומר היציב ביותר בתנאים סטנדרטיים? כתוב את התגובה הכימית עבור האיזומריזציה של האיזומר השני של תאליום יודיד.

| | |
|----------------|--------------|
| More stable: | יציב יותר: |
| Isomerisation: | איזומריזציה: |

יצירת קומפלקס יכולה להסיט את שיווי המשקל הזה. קבוע היווצרות הקומפלקס, cumulative complex formation constant, עבור התגובה $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ הוא $\beta_4 = 10^{35.7}$.

(c) כתוב את התגובה המתרחשת כאשר מגיבים תמיסה של האיזומר היציב ביותר של תאליום יודיד עם עודף KI. חשב את קבוע שיווי המשקל עבור תגובה זו.

| | |
|-----------|---------|
| Reaction: | התגובה: |
| | |
| K_2 : | |

Name:

Code: ISR-

אם מגיבים את התמיסה של האיזומר היציב ביותר עם ראגנט בסיסי חזק, ניתן לראות שיקוע של חומר שחור. לאחר סילוק המים מהמשקע, נשאר חומר המכיל 89.5% תאליום (משקלי).

(d) מהי הנוסחה האמפירית של חומר זה? הראה את חישוביך. כתוב משוואה מאוזנת להיווצרותו.

Formula:

נוסחה:

Equation:

משוואה: