

40-oji Tarptautinė Chemijos Olimpiada

Teorinės užduotys

2008 liepos 17 d.
Budapeštas, Vengrija

Bendri nurodymai

- Užrašykite savo pavardę ir kodą ant kiekvieno lapo.
- Jums skirtos 5 valandos užduotims išspręsti. Galite pradėti, kai bus duota komanda START.
- Naudokite tik duotą rašiklį ir skaičiuotuvą.
- Visi atsakymai turi būti įrašyti į skirtus langelius. Kitur parašyti atsakymai nebus vertinami. Užduočių lapų kitas puses galite naudoti kaip juodraščius.
- Kur reikia rašykite sprendimus tam skirtuose laukeliuose. Jeigu sudėtingų klausimų laukeliuose parašysite tik teisingus atsakymus, bet nepateiksite skaičiavimų, negausite taškų.
- Išsprendę užduotis, sudėkite savo sprendimus į duotą voką. Voko neužklijuokite. Kartoju dar kartą, voko neužklijuokite, supratote!
- Turite baigti darbą nedelsiant, kai duodama STOP komanda. Jeigu uždelsite daugiau kaip 3 min., jūsų rezultatai bus anuliuoti.
- Likite savo darbo vietoje, kol negavote prižiūrėtojo leidimo išeiti.
- Užduočių komplektą sudaro 26 lapai.
- Jeigu kiltų neaiškumų dėl vertimo, galite paprašyti trumpam pasižiūrėti oficialią anglišką versiją. Sėkmės!

Konstantos ir formulės

Avogadro konstanta: $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Idealiųjų dujų lygtis: $pV = nRT$

Idealiųjų dujų konstanta: $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ Gibso energija: $G = H - TS$

Faradėjaus konstanta: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$

Planko konstanta: $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ Nernsto lygtis: $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$

Šviesos greitis: $c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ Fotono energija: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Celsijaus skalės nulis: 273.15 K Lamberto-Bero dėsnis: $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$

Pusiausvyros konstantų skaičiavimuose visos koncentracijos skaičiuojamos standartinės koncentracijos 1 mol/dm^3 atžvilgiu. Visose užduotyse dujas laikykite idealiosiomis.

Periodinė elementų lentelė su santykinėmis atominėmis masėmis

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 -							

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 -

Užduotis Nr. 1

6% taškų

1a	1b	1c	1d	Užduotis Nr. 1
4	2	8	8	22

Indo su praskiestos rūgšties vandeniniu tirpalu etiketė nusitrynė. Pavyko perskaityti tik koncentraciją. Išmatavus pH-metru paaiškėjo, kad vandenilio jonų koncentracija yra lygi etiketėje parašytai rūgšties koncentracijai.

- a) Parašykite formules keturių rūgščių, kurių tirpalus praskiedus 10 kartų, pH pakinta vienu vienetu.

--	--	--	--

- b) Ar galėjo inde būti praskiestos sieros rūgšties tirpalas?

Sieros rūgšties: $pK_{a2} = 1.99$

Taip Ne

Jei taip, tai apskaičiuokite tirpalo pH (arba pabandykite įvertinti jį) ir parašykite sprendimą.

pH:

Pavardė:

Kodas: LTU-

c) Ar galėjo inde būti acto rūgštis tirpalas?

Acto rūgštis: $pK_a = 4.76$

Taip Ne

Jei taip, tai apskaičiuokite tirpalo pH (arba bent pabandykite įvertinti jį) ir parašykite sprendimą.

pH:

- d) Ar galėjo inde būti EDTA (etilendiamino tetraacto rūgštis)? Skaičiuodami galite pritaikyti priimtinius supaprastinimus.

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

Taip Ne

Jei taip, tai apskaičiuokite koncentraciją.

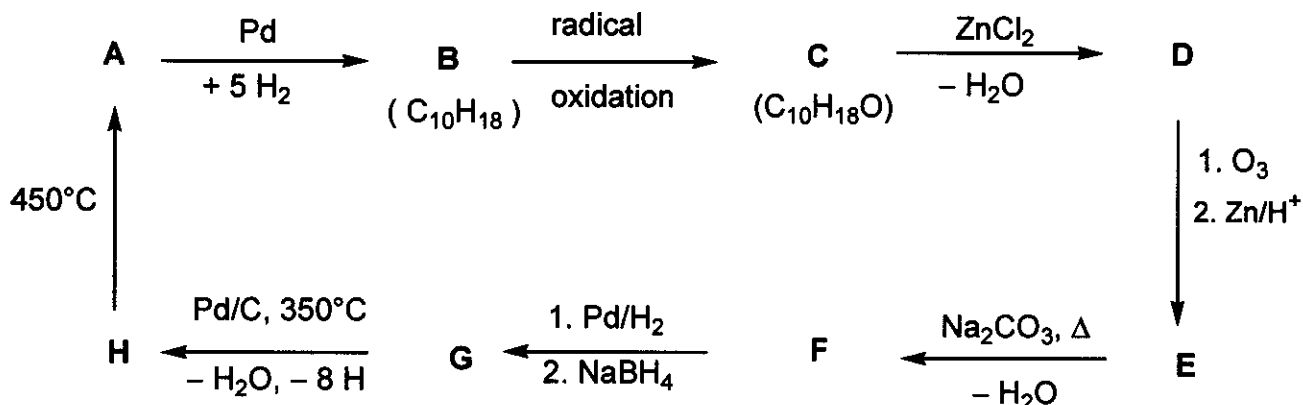
CEDTA:

Užduotis Nr. 2

7% taškų

Užduotis Nr. 2
18

Nupieškite junginių A-H struktūras (nekreipkite dėmesio į stereochemiją), remdamiesi duota reakcijų schema:



Užuominos:

- A yra gerai žinomas aromatinis angliavandenilis.
- C tirpalas heksane reaguoja su natriu (skiriasi dujos), bet C nereaguoja su chromo rūgštimi.
- ^{13}C NMR spektroskopija rodo, kad D ir E turi tik dviejų rūšių CH_2 grupes.
- Kaitinant E tirpalą su natrio karbonatu, pirmiausia susidaro nestabilus tarpinis produktas, kuriam dehidratuojantis susidaro F.

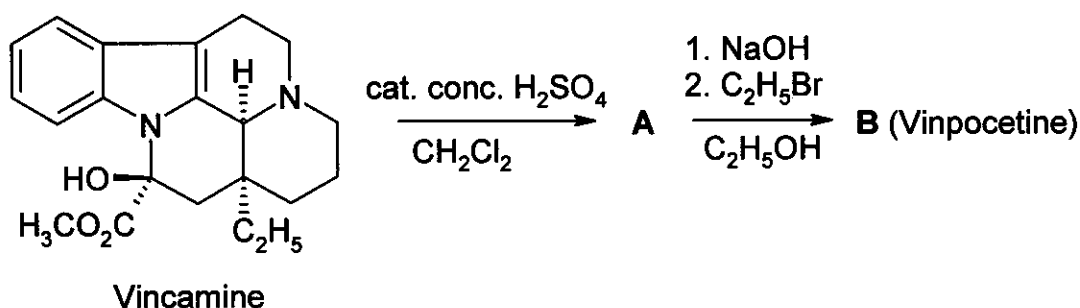
A	B	C	D
H	G	F	E

Užduotis Nr. 3

6% taškų

3a	3b	3c	Užduotis Nr. 3
4	8	2	14

Vinpocetinas (Cavinton®, Calan®) – vienas iš populiariausių vaistų, sukurtų Vengrijoje. Jis sintetinamas iš gamtinės pradinės medžiagos (+)-vincamino ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), išskiriamo iš vynmedžios, *vinca minor*. Vinpocetino sintezė iš (+)-vincamino vykdoma per du žingsnius, pavaizduotus apačioje.



Visi junginiai (A-F) enantomeriškai grynai.

- Elementinė A sudėtis: C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%.
- B turi dar 3 stereoizomeras.

a) Nupieškite tarpinio junginio (A) ir vinpocetino (B) struktūras.

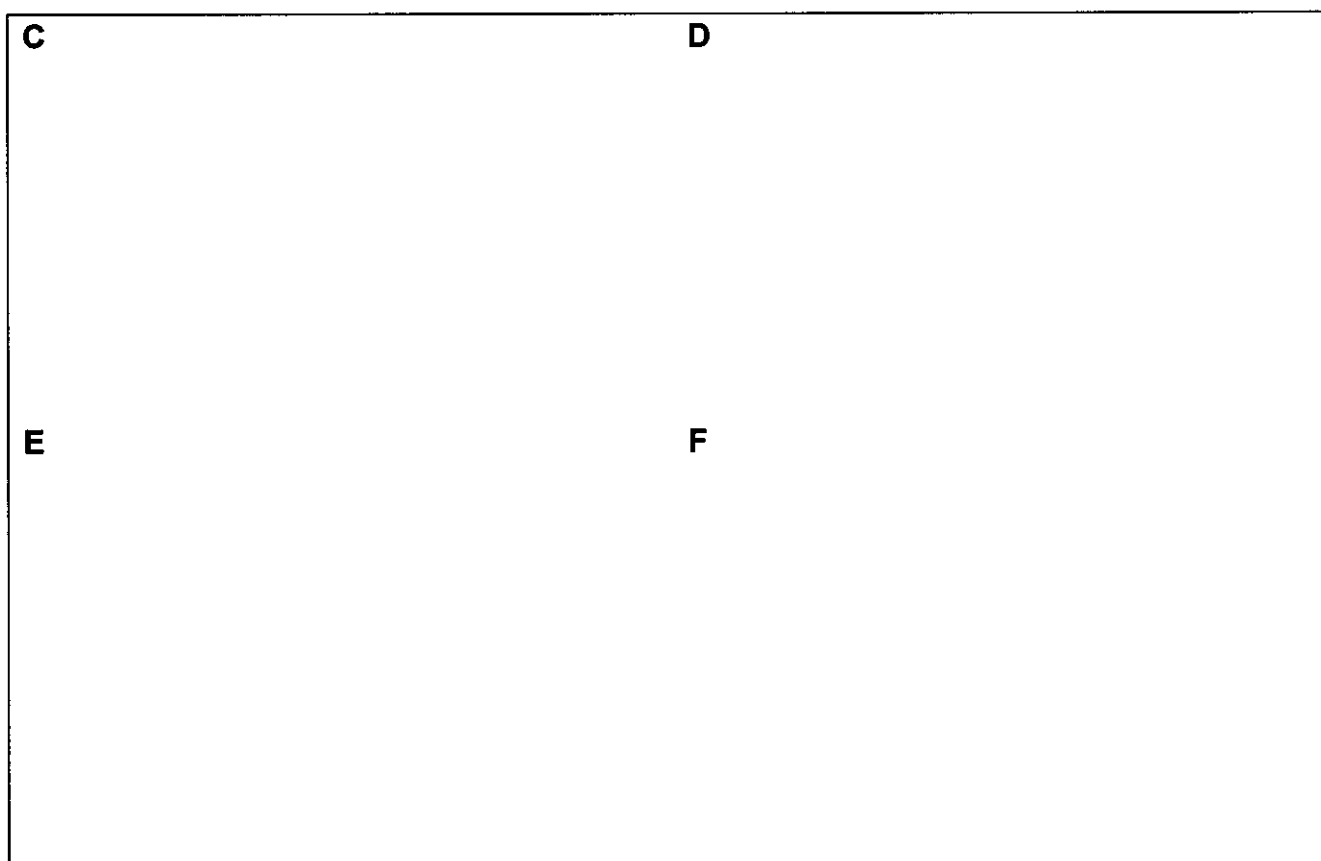
A	B

Labai svarbi vaistų kūrimo dalis – jų metabolizmo tyrimas. Iš vinpocetino (B) susidaro keturi pagrindiniai metabolizmo produktai. Vykstant hidrolizės arba hidratacijos reakcijoms susidaro C arba D. Vykstant skirtingoms oksidacijos reakcijoms susidaro E arba F.

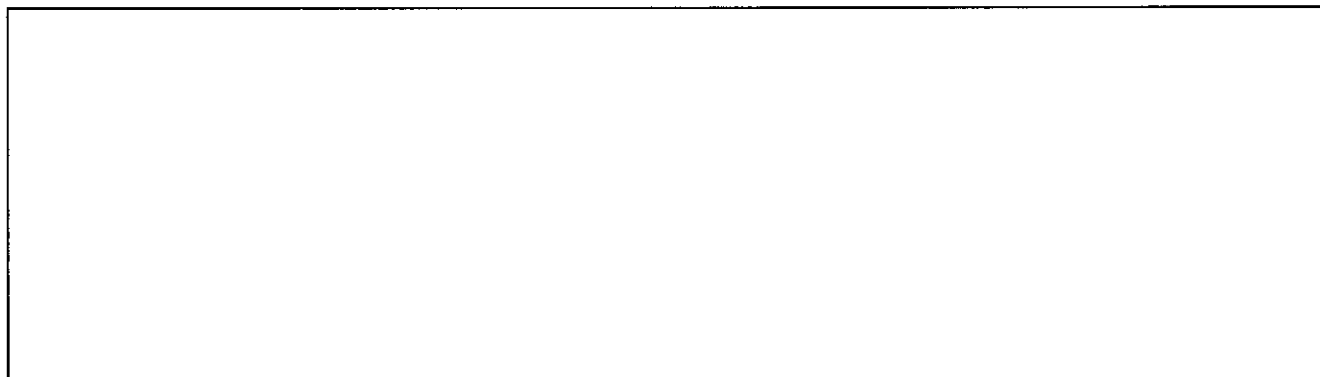
Užuominos:

- Metabolizmo produktų rūgštingumas mažėja tokia eile: C >> E >> D. Žinoma, kad F neturi rūgštinių vandenilių.
- C ir E turi dar po 3 stereoizomerus, tuo tarpu D ir F turi dar po 7 stereoizomerus.
- F – penkiaciklis cviterjonas, turintis tokia pat elementinę sudėtį kaip ir E: C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%.
- E susidarymas iš B vyksta elektrofiliniu būdu.
- D susidarymas iš B yra regio- ir stereoselektyvus.

b) Nupieškite po vieną *tikėtiną* struktūrą kiekvienam metabolizmo produktui C, D, E ir F!



c) Nupieškite rezonansinę B struktūrą, kuri geriausiai paaikškina regioselektyvų D susidarymą ir kitų regioizomerų nebuvimą.



Užduotis Nr. 4

6% taškų

4a	4b	4c	4d	4e	Užduotis Nr. 4
6	2	6	8	6	28

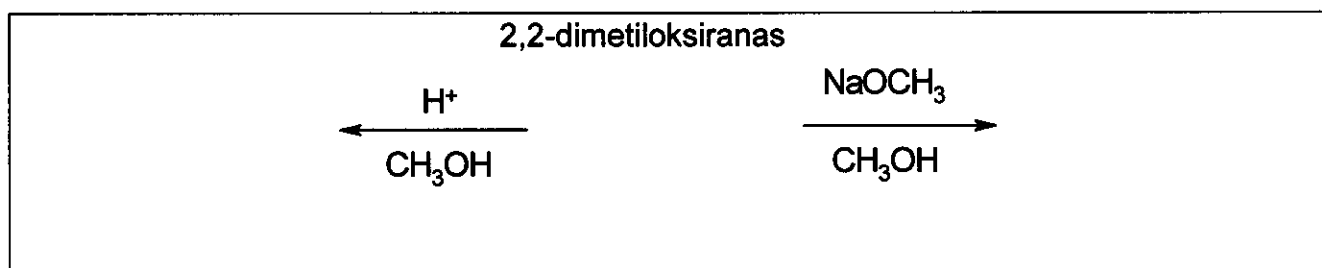
Didžioji dalis oksiranų (epoksidų) reakcijų vyksta atsidarant žiedui. Tai gali vykti keliais būdais.

Esant rūgštinio katalizatoriaus, reakcijos vyksta per tarpines katijono tipo (karbenio jono tipo) daleles. Oksiranų, su skirtingais pakaitais, žiedo atsidarymo kryptis (kuris C–O ryšys nutrūksta) priklauso nuo tarpinio karbenio jono stabilumo. Kuo stabilesnis tarpinis karbenio jonas, tuo labiau tikėtinas jo susidarymas. Tačiau atviri karbenio jonai (plokščios struktūros) susidaro tik ant tretinių, benziolinių arba alilinių anglių.

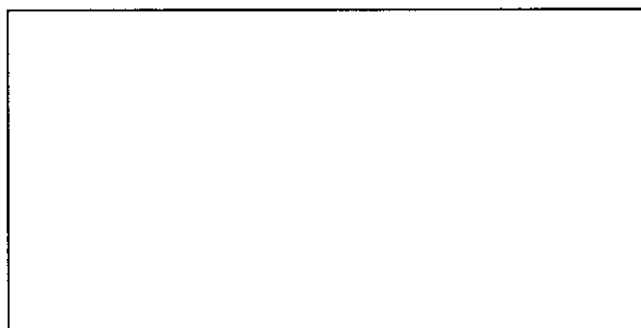
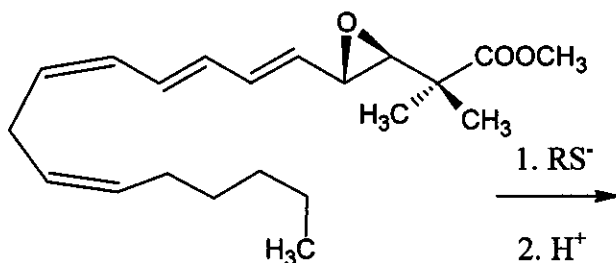
Esant bazinio katalizatoriaus, lengviau nutrūksta mažiau erdviškai užstotas C–O ryšys.

Visoje užduotyje atsižvelkite į junginių stereochemiją. Pavaizduoti junginių erdvinę formą naudokite tik tokius \blacktriangleleft \cdots ||||| — ryšių žymėjimus ir nieko daugiau.

- a) Nupieškite reagento ir pagrindinių produktų struktūras, kai 2,2-dimetiloksiranas (1,2-epoksi-2-metilpropanas) reaguoja su metanolio žemoje temperatūroje, reakciją katalizuoja
- sieros rūgštis;
 - NaOCH_3 .



- b) Nupieškite struktūrą pagrindinio produkto, kai epoksido žiedas leuktrienu darinyje atidaromas su tiolatu (RS^-).



Žinoma dar viena katalizatorių grupė, tinkama alkiloksiranams transformuoti. Tai įvairūs porėti **rūgštūs** aluminosilikatai. Šiuo atveju po žiedo atsidarymo vyksta 1,4-dioksano darinių (šešianarių sočiųjų žiedų su dviem deguonies atomais 1,4 padėtyse) susidarymas ciklinės dimerizacijos būdu.

Pavardė:

Kodas: LTU-

- c) Nupieškite labiausiai tikėtino(u) 1,4-dioksano darnio(ių) struktūrą(as), kai pradinė medžiaga (S)-2-metiloksiranas ((S)-1,2-epoksiopropanas). Taip pat nupieškite pradinės medžiagos struktūrą.

(S)-2-metiloksiranas

produktas

- d) Nupieškite 1,4-dioksano darinio(ių) struktūrą(as), kai pradinė medžiaga (R)-1,2-epoksi-2-metilbutanas ((R)-2-etil-2-metiloksiranas). Taip pat nupieškite pradinės medžiagos struktūrą.

(R)-1,2-epoksi-2-metilbutanas:

- e) Nupieškite 1,4-dioksano darinio(ių) struktūrą(as), kai pradinė medžiaga 1,2-epoksi-2-metilbutano (2-ethyl-2-metiloksirano) racematas.

Užduotis Nr. 5

7% taškų

5a	5b	Užduotis Nr. 5
67	33	100

A ir B – baltos kristalinės grynos medžiagos. Abi medžiagos gerai tirpios vandenyje, nestipriai kaitinamos (iki 200 °C) nesikeičia, tačiau aukštesnėje temperatūroje skyla. Jeigu vandeninis tirpalas, turintis 20.00 g A (tirpalas truputi bazinis, pH ≈ 8.5-9), sumaišomas su vandeniniu tirpalu, turinčiu 11.52 g B (tirpalas truputi rūgštinis, pH ≈ 4.5-5), susidaro nuosėdos C, kurios nufiltruotos, išplautos ir išdžiovintos sveria 20.35 g. Surinktas filtratas beveik neutralus. Parūgštintu KI tirpalu paveiktas filtrato mėginys paruduoja. Virinama filtrato porcija išgaruoja nepalikdama jokių kietų liekanų.

Medžiagą A kaitinant be oro gaunama D, kuri egzotermiškai reaguoja su vandeniu, sudarydama bespalvį tirpalą. Laikant šį tirpalą atvirame inde, lėtai susidaro baltos nuosėdos E ir grynas vanduo. Ilgai būdama kambario temperatūros ore, kieta medžiaga D irgi virsta E. Kaitinama ore 500 °C temperatūroje kieta medžiaga D virsta dar viena balta medžiaga F, kuri menkai tirpi vandenyje ir jos masė sudaro tik 85.8% E masės, susidariusios iš tokio pat kiekio D. Medžiagai F reaguojant su parūgštintu KI tirpalu, tirpalas paruduoja.

Kaitinama aukštesnėje negu 1400 °C temperatūroje E gali būti paversta atgal į D. Grynos medžiagos B ir D reaguodamos tirpale sudaro nuosėdas C ir jaučiamas charakteringas kvapas.

- a) Parašykite gryną medžiagų A-F formules.

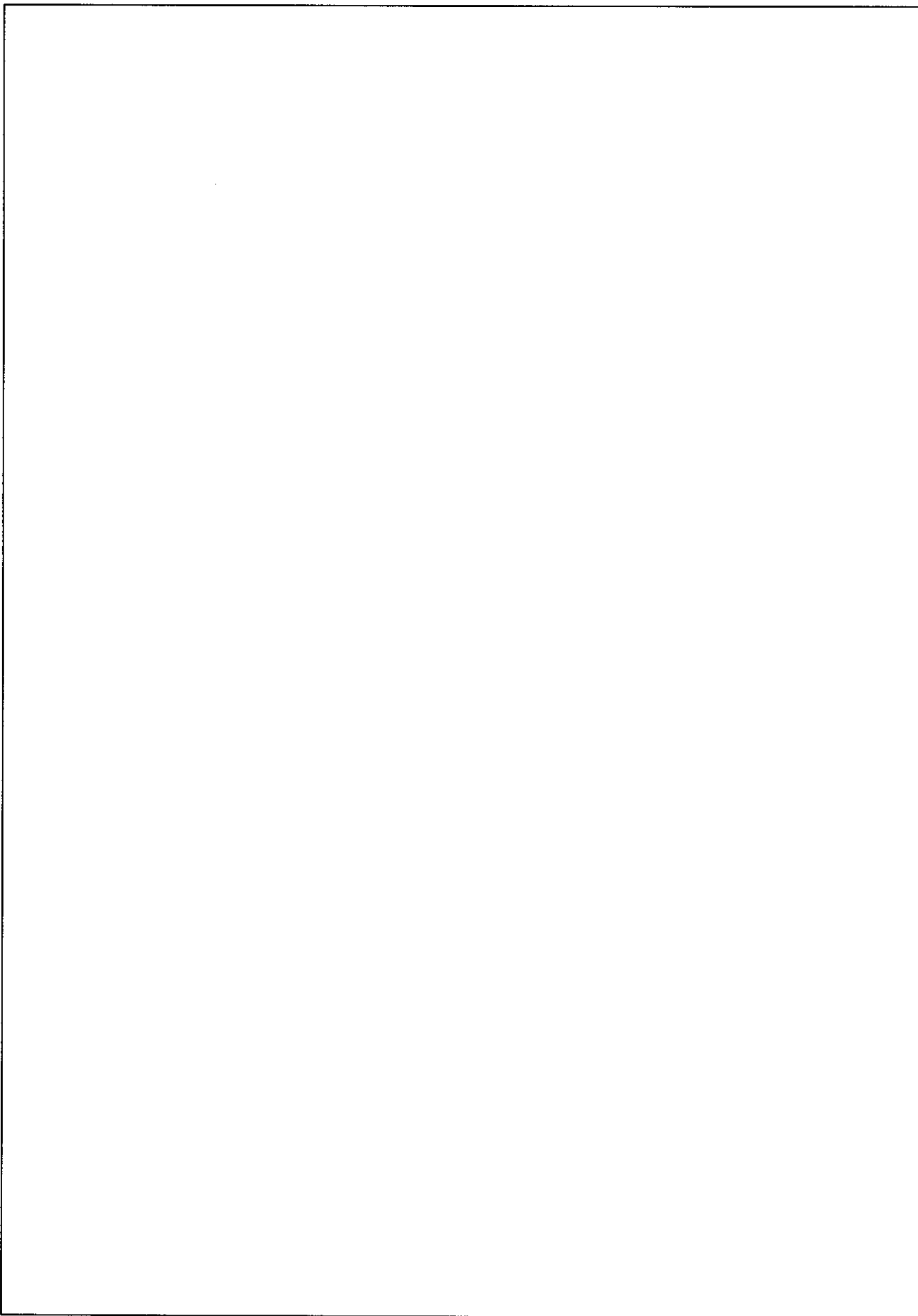
A	B	C
D	E	F

- b) Parašykite išlygintas lygtis visu tekste paminėtu reakciju. (Terminio B skylimo lygtis nebūtina)

Lygtys:

Pavardė:

Kodas: LTU-



Užduotis Nr. 6

7% taškų

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	Užduotis Nr. 6
3	5	3	6	6	12	10	45

Leidžiant chloro dujas į vandenį, kurio temperatūra artima užšalimo temperatūrai, susidaro žalsva netirpi medžiaga. Panašias medžiagas sudaro metanas, inertinės dujos. Tai labai įdomios medžiagos. Manoma, kad gamtoje yra didžiuliai kiekiai taip vadinamo metano hidrato. Galbūt šio hidrato yra panašiai tiek pat, kiek ir gamtinių dujų.

Visų šių medžiagų sandara panaši. Šiek tiek aukščiau lydimosi temperatūros vandens molekulės dar tebesudaro dideles vandenilinių ryšių sistemas. Dujų molekulės užima tuštumas, kurios lieka tarp struktūrizuotų vandens molekulių. Tokiu būdu dujų molekulės stabilizuoja esančią sistemą. Susidaro junginiai, vadinami klatratais.

Chloro ir metano klatratų kristalinė sandara yra labai panaši. Pagrindinis struktūrinis vienetas yra dodekaedras – beveik rutulio formos darinys, susidedantis iš 20 vandens molekulių. Elementarusis narvelis yra panašus į BCC (kubinį centruotojo tūrio) narvelį. Jo mazguose yra vandens molekulių dodekaedrai. Kiekvienoje tokio kubinio narvelio plokštumoje papildomai guli po dvi vandens molekulės, kurios sujungia dodekaedrus tarpusavyje. Elementariojo narvelio briaunos ilgis 1.182 nm.

Šioje struktūroje yra dviejų rūšių tuštumos. Pirmos (pažymėkime jas **A**) yra dodekaedrų vidus. Antros tuštumos (pažymėkime jas **B**) yra didesnės už **A**. Kiekvienam elementariajam narveliui tenka po 6 **B** tipo tuštumas.

a) Apskaičiuokite, kiek A tipo tuštumų tenka vienam elementariajam narveliui?

b) Apskaičiuokite, kiek vandens molekulių tenka vienam elementariajam narveliui?

c) Tarkime, kad visos abiejų tipų tuštumos užimtos dujų molekulėmis. Apskaičiuokite vandens ir dujų molekulių skaičių santykį.

d) 0-10 °C temperatūroje metano hidrato sandara yra tokia, kokia aprašyta c) dalyje. Apskaičiuokite šio klatrato tankį.

Pavardė:

Kodas: LTU-

Tankis:

- e) Chloro hidrato tankis 1.26 g/cm^3 . Apskaičiuokite vandens ir chloro molekulių skaičiaus santykį šiame klatrate.

Santykis:

Kurio tipo tuštumas užima chloro molekulės idealiame chloro hidrato kristale? Pažymėkite vieną arba kelis variantus.

Dalį A Dalį B Visas A Visas B

Kovalentiškasis spindulys charakterizuoja kovalentiškai sujungtų atomų dydį. Van der Waals spindulys apibūdina kovalentiniais ryšiais nesujungtų atomų dydį (atomai laikomi nesideformuojančiais rutuliais).

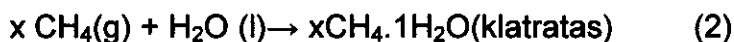
Atomai	Kovalentiškasis spindulys (pm)	van der Waals spindulys (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

f) Remdamiesi kovalentiškaisiais ir van der Waals spinduliais apytiksliais skaičiavimais įvertinkite abiejų tipų tuštumų dydžius, nurodydami viršutines ir/arba apatines ribas.

$$< r(A) <$$

$$< r(B) <$$

Išnagrinėkime šiuos procesus



g) Nurodykite nagrinėjamų procesų molinių dydžių ženklus (įrašydami –, 0 arba +), jei procesas vyksta nurodyta kryptimi 4 °C temperatūroje.

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

Užduotis Nr. 7

8% taškų

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

Ditionatas $S_2O_6^{2-}$ yra gana inertiškas jonas. Jis gali susidaryti leidžiant sieros dioksidą į šaltą vandenį, kuriame yra mangano dioksido. Šiomis sąlygomis vyksta dvi reakcijos, susidaro ir ditionato, ir sulfato jonai.

a) Parašykite dviejų vykstančių reakcijų išlygintas lygtis.

Pasibaigus reakcijai į mišinį dedama tiek $Ba(OH)_2$, kad būtų nusodinti visi sulfato jonai. Po to įpilama Na_2CO_3 .

b) Parašykite išlygintą bendrąją lygtį reakcijos, kuri vyksta įpylus Na_2CO_3 .

Susidaręs natrio ditionatas iškristalinamas išgarinant dalį tirpiklio. Gauti kristalai gerai tirpsta vandenyje ir nesudaro nuosėdų su $BaCl_2$ tirpalu. Gautus kristalus kaitinant $130\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, jie netenka 14.88 % masės. Po kaitinimo likę balti milteliai tirpsta vandenyje ir nesudaro nuosėdų su $BaCl_2$. Kita dalis gautų kristalų keletą valandų kaitinta $300\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje neteko 41.34 % masės. Šiuo būdu gauti balti milteliai tirpsta vandenyje, o paveikus $BaCl_2$ tirpalu sudaro baltas nuosėdas.

c) Parašykite gautų kristalų formulę. Parašykite dviejų kaitinant vykstančių reakcijų išlygintas bendras lygtis.

Formulė:

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

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

Nors termodinamiškai ditionato jonai yra gana geras reduktorius, kambario temperatūroje jie paprastai nereaguoja su oksidatorių tirpalais. Tačiau 75 °C temperatūroje rūgštūs oksidatorių tirpalai oksiduoja šiuos jonus. Laboratorijoje atlikta kinetinių bandymų serija, oksidatoriumi naudojant bromą.

d) Parašykite išlygintą joninę lygtį reakcijos tarp ditionato jono ir bromo.

Ekspperimentų serijos rezultatai. Matuojamas pradinis reakcijos greitis (v_0), 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

e) Nustatykite reakcijos laipsnį pagal Br_2 , H^+ ir $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, parašykite kinetinę lygtį ir nustatykite greičio konstantos skaitinę reikšmę bei matavimo vienetus.

Reakcijos laipsnis pagal Br_2 :

pagal H^+ :

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

Kinetinė lygtis:

k :

Bandymai buvo pakartoti 75 °C temperatūroje, oksidatoriais naudojant chlorą, bromato jonus, vandenilio peroksida, chromato jonus. Kinetinės lygtys visais atvejais gautos tokios pačios, kaip ir naudojant bromą. Visų greičio konstantų matavimo vienetai irgi yra tokie patys, o jų skaitinės vertės yra: $2.53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2.60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2.56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), ir $2.54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Eksperimentą pakartojus rūgščiame natrio ditionato tirpale neįdėjus oksidatoriaus ir registruojant UV sugerties spektrą pastebėta lėtai atsirandanti sugerties juosta 275 nm srityje. Dar žinoma, kad vykstant reakcijai susidaro vandenilio sulfato jonai, tačiau jie nesugeria ilgesnių negu 200 nm šviesos bangų.

f) Parašykite pagrindinių nurodytą šviesą sugeriančių dalelių formulę. Parašykite išlygintą joninę lygtį, rodančią, kas vyksta neesant oksidatoriaus.

Dalelės:

Reakcija:

Matuojant 275 nm sugertį 75 °C temperatūroje, kai pradinės medžiagų koncentracijos buvo $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol/dm}^3$, nustatyta, kad vyksta pseudopirmojo laipsnio reakcija, kurios pusėjimo trukmė 10 valandų ir 45 minutės.

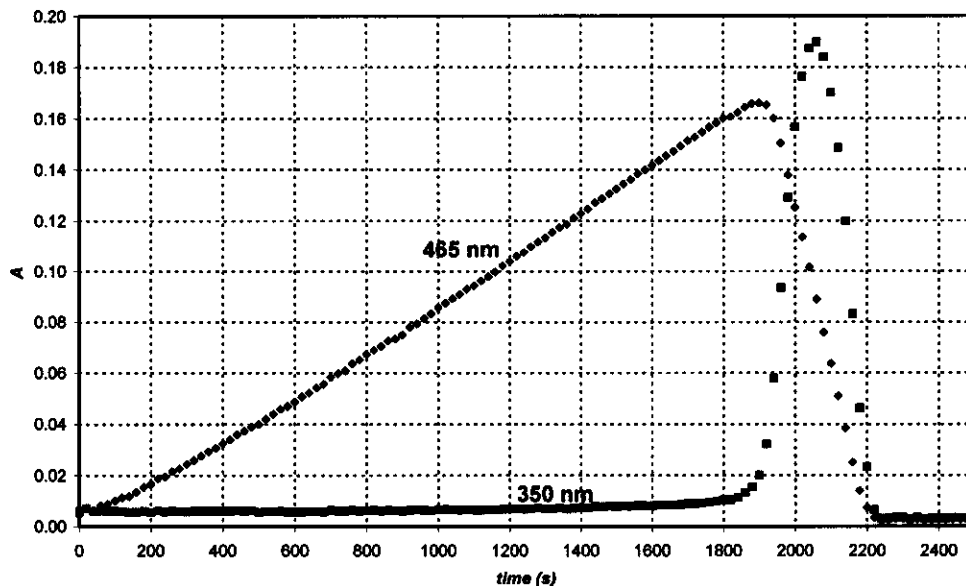
g) Apskaičiuokite tikrąją reakcijos greičio konstantą.

k:

Pasiūlykite išlygintą cheminę lygtį, kuri rodytų reakcijos greitį limituojančią stadiją, kai reakcijos mišinyje yra oksidatorius.

Greitį limituojanti stadija:

Ditionato jonų oksidatoriumi panaudojus perodato jonus (vandeniniame tirpale jie yra H_4IO_6^- pavidalu) ir atliekant eksperimentą 75 °C temperatūroje, vienu metu buvo matuojama sugertis dviem skirtingiems bangų ilgiams. Gautos kinetinės kreivės parodytos paveiksle. Pradinės koncentracijos buvo: $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol/dm}^3$. 465 nm bangas sugeria tik I_2 (molinis sugerties koeficientas yra $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). 350 nm bangas sugeria tik I_3^- (molinis sugerties koeficientas yra $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Kiuvetės ilgis buvo 0.874 cm.



h) Parašykite išlygintą joninę lygtį reakcijos, kuri vyksta 465 nm šviesos sugerties didėjimo intervale ir sugerties mažėjimo intervale.

Didėjant:

Mažėjant:

Apskaičiuokite teorinį laiką, kada kinetinė kreivė turėtų rodyti maksimalią sugertį esant 465 nm bangos ilgiui.

t_{\max} :

Nustatykite 465 nm bangos kinetinės kreivės teorinį krypties koeficientų santykį (slope ratio) sugerties didėjimo ir mažėjimo srityse.

Krypties koeficientų santykis:

Užduotis Nr. 8

7% taškų

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

Panelė Zuzana pasižymėjo guviu protu. Jos projekto užmanymas buvo ištirti visų lantanidas(III) jonų kompleksų susidarymą naudojant naujus ligandus. Vieną dieną ji matavo UV ir regimosios šviesos sugertį, būdingą Ce(III) kompleksui su labai menkai kompleksus sudarančiu ligandu. Atlikdama 12 valandų eksperimentą panelė Z eksperimento pabaigoje pastebėjo, kad uždaroje kiuvetėje yra mažų burbuliukų. Dar ji nustatė, kad burbuliukai susidaro net ir tada, kai tirpale nėra ligandų. Ji pakartojė eksperimentą imdama tiesiog parūgštintą CeCl_3 tirpalą. Jeigu ji tirpalą paprasčiausiai laikydavo kiuvetėje neįjungusi spektrofotometro, burbuliukų nebūdavo. Tada panelė Z paėmė mažą kvarcinę kolbą, į kurią buvo patogu įdėti chlorido jonams jautrų atrankinį elektrodą ir lengva paimti mėginius spektrofotometriniams matavimams. Chlorido jonams jautrų elektrodą ji kalibravo naudodama du skirtingus NaCl tirpalus ir gavo tokius rezultatus:

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

- a) Parašykite formulę, tinkamą chlorido jonų koncentracijai apskaičiuoti, naudojant voltmetro rodmenis (E).

$$[\text{Cl}^-] =$$

Panelė Z nustatė Ce^{3+} molinį sugerties koeficientą ($\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) esant 295 nm šviesai, o norėdama apsidrausti, dar ir Ce^{4+} koeficientą ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- b) Parašykite darbinę formulę Ce^{3+} koncentracijai apskaičiuoti CeCl_3 tirpale, kai 1.000 cm ilgio kiuvetėje išmatuojama tirpalo sugertis A esant 295 nm šviesai.

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

Panelė Z pasigamino tirpalą, turintį 0.0100 mol/dm^3 CeCl_3 ir 0.1050 mol/dm^3 HCl. Ji apšvietė reakcijos indą kvarco lempa. Žinoma, kad HCl nesugeria 295 nm šviesos.

- c) Apskaičiuokite teorinę tirpalo sugertį ir teorinius voltmetro rodmenis pradėjus eksperimentą.

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

$$E =$$

Viename bandyme panelė Z leido susidarančias dujas į tiksliai neutralizuotą metiloranžinio indikatoriaus tirpalą (kuris yra ir rūgštinis-bazinis, ir redokso indikatorius). Nors per tirpalą burbuliavo dujos, metiloranžinio spalva nepakito net po ištisos dienos eksperimento.

- d) Parašykite formules dvejų dujų, kurios būtų sudarytos iš švitinamame tirpale esančių elementų, ir kurias jau iš dabar žinomų duomenų galima būtų atmesti, kaip negalinčias būti tiriamosiomis dujomis.

Atlikdama kiekybinius eksperimentus ji pastoviai užsirašinėjo sugertį ir voltmetro rodmenis. Spektrofotometrinių matavimų neapibrėžtis buvo ± 0.002 , o voltmetro rodmenų ± 0.3 mV.

laikas (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) Apytiksliai įvertinkite jonų Ce^{3+} , Cl^- , ir H^+ vidutinį koncentracijos kitimo greitį ir parašykite atsakymą skaičiumi.

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

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

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

Kitą dieną panelė Z panaudojo stiprią monochromatinę 254 nm šviesą. Spindulio intensyvumas buvo 0.0500 W. Ji leido šią šviesą per 5 cm ilgio kvarcinį indą, kuriame buvo tas pats rūgštus CeCl_3 tirpalas kaip ir ankstesniame bandyme. Nustatyta, kad Ce^{3+} molinis sugerties koeficientas 254 nm bangai yra $\varepsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

- f) Apskaičiuokite, kiek procentų krentančios šviesos sugerama šiame eksperimente.

Dėl švitinimo išsiskiriančias dujas ji leido per džiovavimo vamzdelį, kuris visiškai pašalindavo vandens garus. Tada dujos patekdavo į uždara 68 cm^3 tūrio indą, kuris jau buvo pripildytas sauso argono, kurio slėgis 102165 Pa. Šiame inde buvo įmontuota dujų uždegimo sistema. Panelė Z įjungė lempą ir rinko išsiskiriančias dujas 18.00 valandų. Per visą eksperimento laiką slėgis rinktuve didėjo ir tapo lygiu 114075 Pa. Viso bandymo metu temperatūra buvo 22.0 °C.

g) Apskaičiuokite per visą bandymą surinktų dujų kiekį moliais.

n_{gas} :

Baigusi dujų rinkimo bandymą panelė Z išjungė lempą ir įjungė dujų uždegimo sistemą. Kai dujų rinkimo indas ataušo iki pradinės temperatūros, slėgis jame buvo 104740 Pa.

Parašykite formulę(formules) dujų, kurios, jūsų manymu, skyrėsi švitinant.

Parašykite išlygintą lygtį, rodančią šių dujų susidarymo procesą švitinimo metu.

dujos:

reakcija:

h) Koks būtų buvęs galutinis slėgis po dujų sudeginimo, jeigu švitinimo eksperimentas būtų vykęs 24 valandas.

$p =$

i) Apskaičiuokite produkto susidarymo kvantinę išeigą nagrinėjamame Ce(III) tirpale.

Kvantinė išeiga:

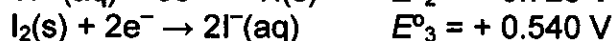
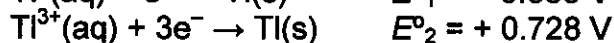
Užduotis Nr. 9

6% taškų

9a	9b	9c	9d	Užduotis Nr. 9
12	21	15	9	57

Talis būna dviejų oksidacijos laipsnių: Tl^+ ir Tl^{3+} . Susijungus jodido jonui ir jodo molekulei, susidaro trijodido jonas (I_3^-).

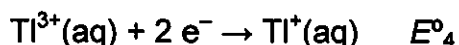
Standartiniai redukcijos potencialai:



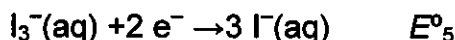
Reakcijos $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$ pusiausvyros konstanta $K_1 = 0.459$.

Temperatūra visame uždavinyje $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

a) Apskaičiuokite nurodytų reakcijų redukcijos potencialus:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Parašykite empirines formules visų teoriškai galimų neutralių junginių, kurie turi vieną talio joną ir bet kokią galimą skaičių jodido arba trijodido jonų (arba abu anijonus).

Viena iš parašytų formulių yra vienoda dviem skirtingiems junginiams. Kuri ir kokiems?

Pavardė:

Kodas: LTU-

Remdamiesi standartiniais redukcijos potencialais nuspręskite, kuris iš dviejų anksčiau paminėtų izomerų stabilesnis standartinėmis sąlygomis? Parašykite izomerizacijos reakcijos lygtį, rodančią, kaip mažiau stabilus junginys virsta stabilesniu.

Stabilesnysis:

Izomerizacija:

Kompleksų susidarymas gali perstumti pusiausvyrą. Reakcijos $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ bendroji visų pakopų komplekso susidarymo konstanta yra $\beta_4 = 10^{35.7}$

c) Parašykite joninę lygtį reakcijos, kuri vyksta, kai stabilesniojo izomero tirpalas yra paveikiamas KI pertekliumi. Apskaičiuokite šios reakcijos pusiausvyros konstantą.

Reakcija:

K_2 :

Stabilesniojo izomero tirpalą paveikus stipria baze, susidaro juodos medžiagos nuosėdos. Iš nuosėdų pašalinus visą vandenį nustatyta, kad 89.5% junginio masės sudaro talis.

d) Sudarykite gauto junginio empirinę formulę. Parašykite sprendimą. Parašykite išlygintą šio junginio susidarymo lygtį.

Pavardė:

Kodas: LTU-

Formulė:

Lygtis: