

40. Międzynarodowa
Olimpiada Chemiczna

Zadania teoretyczne

17 lipca 2008
Budapeszt, Węgry

Instrukcja

- Napisz swoje imię i nazwisko oraz numer kodowy na każdej stronie.
- Masz 5 godzin na rozwiązywanie zadań. Pracę nad nimi możesz rozpocząć dopiero po wydaniu polecenia START.
- Używaj wyłącznie dostarczonego długopisu i kalkulatora.
- Wszystkie wyniki muszą być napisane w odpowiednich polach. Wszystko to, co będzie napisane poza nimi, nie będzie oceniane. Jeśli potrzebujesz brudnopisu, użyj w tym celu odwrotnej strony kartek.
- Jeśli to potrzebne, wypisz stosowne obliczenia w odpowiednich polach. Jeśli wpiszesz wyłącznie prawidłowe wyniki końcowe dla skomplikowanych problemów rachunkowych, nie otrzymasz za to punktów.
- Po zakończeniu pracy musisz włożyć arkusze do dostarczonej koperty. Nie zaklejaj tej koperty.
- Musisz zakończyć pracę natychmiast po wydaniu polecenia STOP. Opóźnienie w wykonaniu tego polecenia, sięgające 3 minut może spowodować unieważnienie całej Twojej pracy.
- Nie opuszczaj swojego miejsca pracy bez zezwolenia osób nadzorujących zawody.
- Treść zadań obejmuje 26 stron.
- Oficjalna wersja anglojęzyczna tych zadań jest dostępna na żądanie wyłącznie w celu wyjaśnienia wątpliwości.

Stałe i wzory

Liczba Avogadry:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Równanie stanu gazu doskonałego:	$pV = nRT$
Stała gazowa:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Energia swobodna Gibbsa:	$G = H - TS$
Stała Faradaya:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
Stała Plancka:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Równanie Nernsta:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$
Prędkość światła:	$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Energia fotonu:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Zero skali Celsjusza:	273.15 K	Prawo Lamberta-Beera:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l$

W obliczeniach opartych na stałej równowagi wszystkie stężenia odniesione są do standardowego stężenia równego 1 mol/dm³. W zadaniach zakładaj, że wszystkie gazy zachowują się jak gazy doskonałe.

Układ okresowy ze względnymi masami atomowymi

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 -

Zadanie 1

6% całkowitej liczby punktów

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

Etykieta na butelce zawierającej rozcieńczony wodny roztwór kwasu uległa zniszczeniu. Udało się odczytać jedynie jego stężenie. Za pomocą znajdującego się w pobliżu pH-metru wykonano szybki pomiar, który wykazał, że stężenie jonów wodorowych jest równe wartości liczbowej pokazanej na etykiecie.

- a) Podaj wzory czterech kwasów, które mogłyby znajdować się w roztworze, jeśli pH zmieniło się o jednostkę po dziesięciokrotnym rozcieńczeniu..

--	--	--	--

- b) Czy możliwe jest, aby rozcieńczony roztwór zawierał kwas siarkowy ?

Kwas siarkowy: $pK_{a2} = 1,99$

Tak Nie

Jeśli tak, oblicz wartość pH (lub przynajmniej spróbuj ją oszacować) i pokaż obliczenia

pH:

Imię i nazwisko:

Kod: POL-

c) Czy możliwe jest, aby roztwór zawierał kwas octowy ?

Kwas octowy: $pK_a = 4,76$

Tak Nie

Jeśli tak, oblicz wartość pH (lub przynajmniej spróbuj ją oszacować) i pokaż obliczenia

pH:

Imię i nazwisko:

Kod: POL-

- d) Czy możliwe jest, aby roztwór zawierał EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy)?
Możesz przyjąć rozsądne założenia upraszczające.

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

Tak Nie

Jeśli tak, oblicz stężenie.

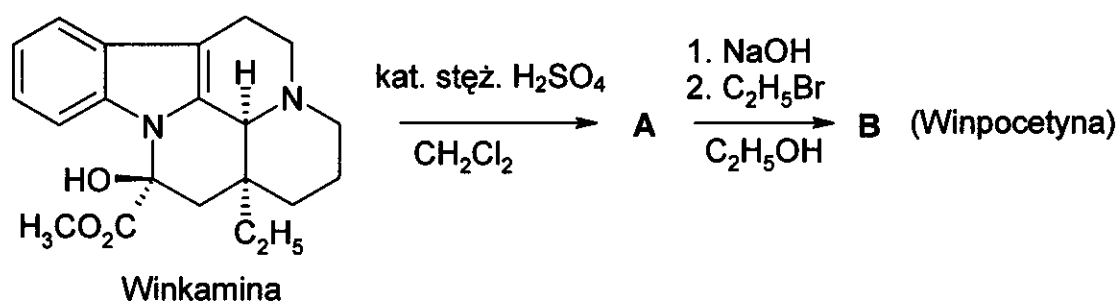
EDTA:

Zadanie 3

6% całkowitej liczby punktów

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

Winpocetyna (Cavinton®, Calan®) jest jednym z najlepiej sprzedających się leków, które zostały opracowane oryginalnie na Węgrzech. Otrzymuje się ją z naturalnego prekursora, (+)-winkaminy ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), którą wyodrębnia się z rośliny – barwinka pospolitego (*vinca minor*). (+)-Winkaminę przekształca się w winpocetynę w dwu przedstawionych niżej etapach:



Wszystkie związki (A do F) są czystymi enancjomerami.

- Skład pierwiastkowy związku A wynosi: C 74,97%, H 7,19%, N 8,33%, O 9,55%.
- Związek B ma 3 inne stereoizomery.

a) Podaj wzory strukturalne związku pośredniego A i winpocetyny (B).

A	B
---	---

Badanie metabolizmu każdego leku stanowi istotną część jego dokumentacji. Z winpocetyny (B) tworzą się cztery główne metabolity: związki C i D powstające w wyniku reakcji hydrolizy albo hydratacji, oraz związki E i F będące produktami utleniania.

Wskazówki:

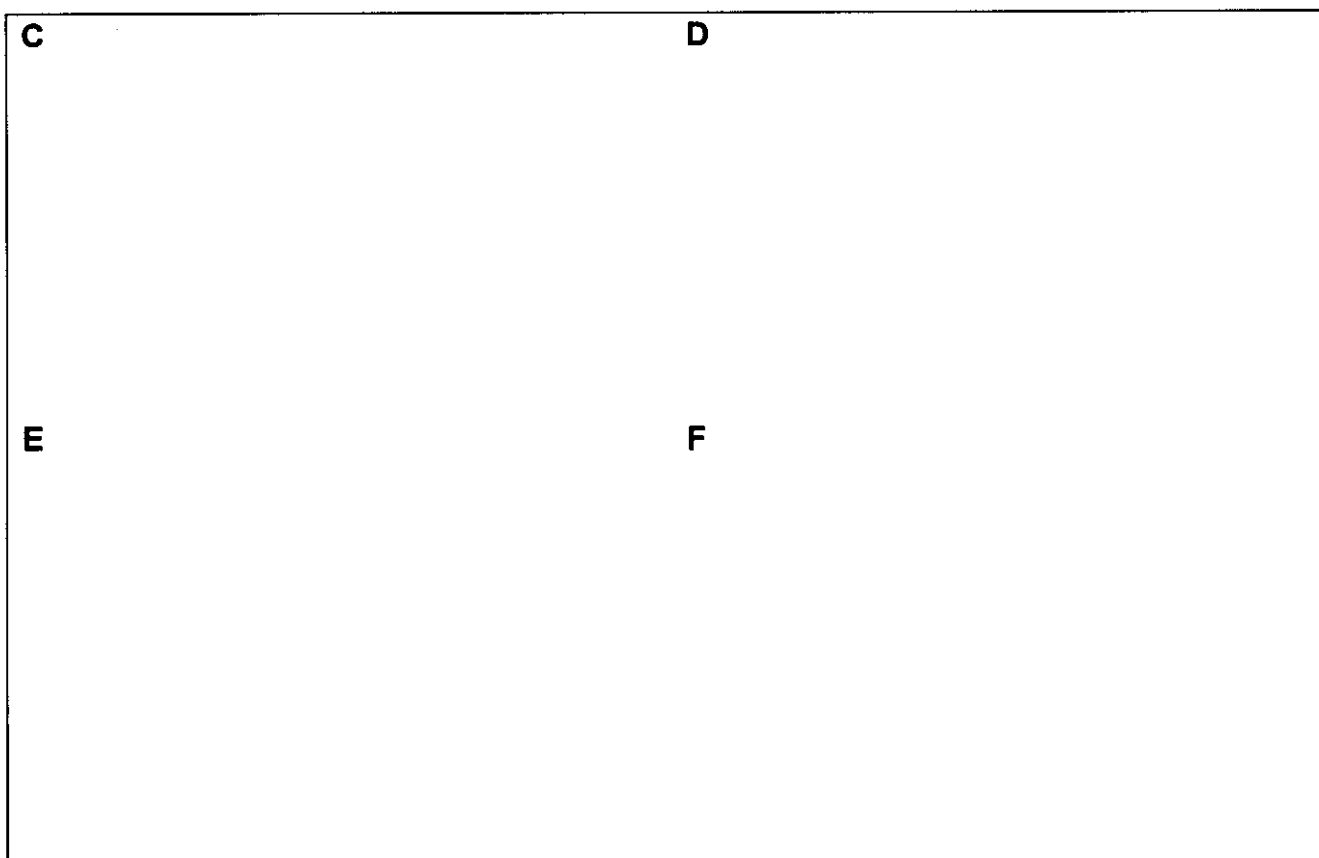
- Kwasowość metabolitów maleje w następującym porządku: C >> E >> D. Związek F nie zawiera kwaśnego protonu.

Imię i nazwisko:

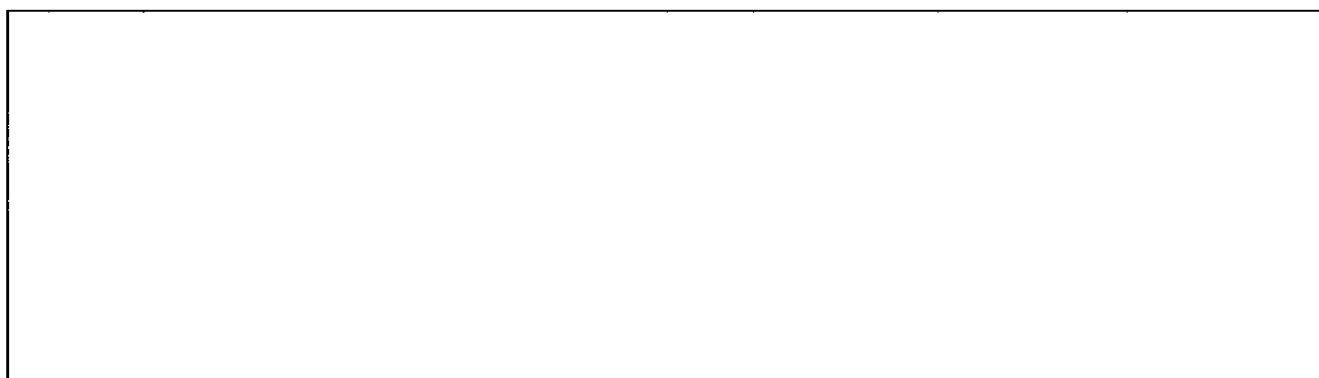
Kod: POL-

- Związki **C** i **E** mają po 3 inne stereoizomery, natomiast związki **D** i **F** mają po 7 innych stereoizomerów.
- Związek **F** jest jonem obojnaczym (zwitterjonem) zawierającym pięć pierścieni i ma taki sam skład pierwiastkowy jak związek **E**: C 72,11%, H 7,15%, N 7,64%, O 13,10%.
- Związek **E** tworzy się ze związku **B** według mechanizmu elektrofilowego.
- Reakcja tworzenia się związku **D** ze związku **B** jest zarówno regio- jak i stereoselektywna.

b) Zaproponuj jeden *możliwy* wzór strukturalny dla każdego metabolitu **C**, **D**, **E** i **F**!



c) Narysuj strukturę rezonansową (mezoemeryczną) związku **B**, która wyjaśnia regioselektywne tworzenie się związku **D**, a w szczególności brak alternatywnego regioizomeru.



Zadanie 4

6% całkowitej liczby punktów

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

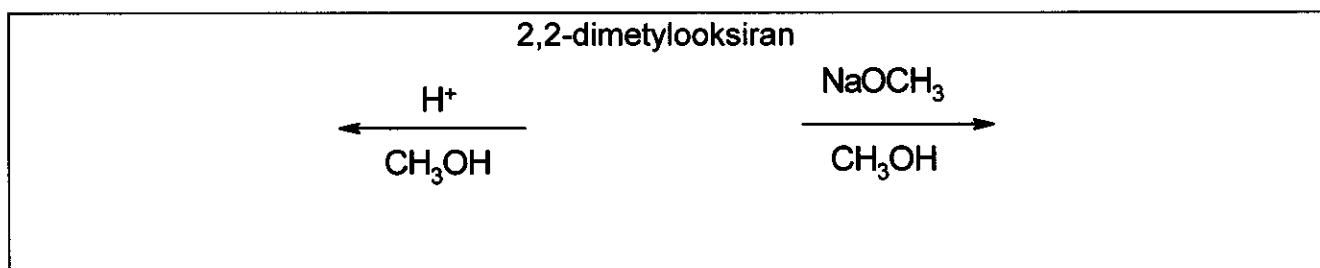
Główną drogą przekształcania oksiranów (epoksydów) jest otwieranie pierścienia. Może się to odbywać różnymi sposobami.

W warunkach katalizy kwasowej reakcje przebiegają poprzez formy kationowe (analogiczne do jonów karbeniowych). W podstawionych oksiranach kierunek otwarcia pierścienia (tzn., które wiązanie C–O ulega rozerwaniu) zależy od trwałości pośredniego jonu karbeniowego. Im bardziej trwały jest pośredni jon karbeniowy, tym bardziej prawdopodobne jest jego powstawanie. Jednakże otwarty jon karbeniowy (o płaskiej budowie) tworzy się tylko wtedy, gdy jest trzeciorzędowy, benzylový lub alilowy.

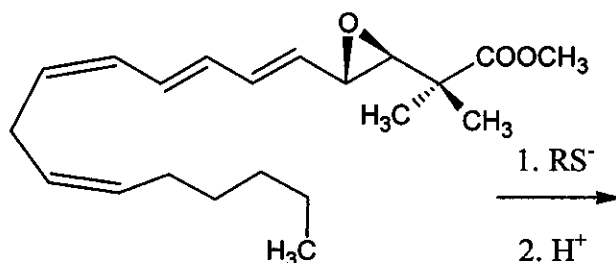
W warunkach katalizy zasadowej rozerwaniu ulega głównie wiązanie C–O, charakteryzujące się mniejszą zawadą przestrzenną.

Podczas rozwiązywania tego zadania cały czas zwracaj uwagę na stereochemię związków. Pisząc wzory stereochemiczne używaj w odpowiednich miejscach tylko następujących symboli wiązań chemicznych: \blacktriangleleft $\cdots\cdots\cdots$ --- i żadnych innych.

- a) Narysuj wzór strukturalny substratu, 2,2-dimetylooksiranu (1,2-epoksy-2-metylopropanu), oraz głównych produktów jego reakcji z metanolem w niskiej temperaturze katalizowanych przez:
- kwas siarkowy
 - NaOCH_3 .



- b) Narysuj wzór strukturalny głównego produktu reakcji otwierania pierścienia epoksydowego w niżej podanej pochodnej leukotrienu pod działaniem tiolanu (RS^-).



Imię i nazwisko:

Kod: POL-

Katalityczne przekształcanie oksiranów alkilowych można również wykonać, stosując różne porowate kwasowe glinokrzemiany. Oprócz otwierania pierścienia, dominującą reakcją jest cykliczna dimeryzacja, w wyniku której powstają głównie pochodne 1,4-dioksanu (sześcioczłonowe nasycone pierścienie z dwoma atomami tlenu w pozycjach 1,4).

- c) Narysuj wzór(ory) strukturalny(e) najbardziej prawdopodobnego(ych) pochodnej(ych) 1,4-dioksanu tworzących się z (*S*)-2-metylooksiranu ((*S*)-1,2-epoksypropanu). Podaj również wzór strukturalny substratu.

(*S*)-2-metylooksiran produkt

- d) Narysuj wzór(ory) strukturalny(e) podstawionego(-ych) 1,4-dioksanu(ów) w przypadku, gdy reagującym epoksydem jest (*R*)-1,2-epoksy-2-metylobutan ((*R*)-2-etylo-2-metylooksiran). Podaj również wzór strukturalny substratu.

(*R*)-1,2-epoksy-2-metylobutan:

- e) Podaj wzór(ory) strukturalny(e) podstawionego(-ych) 1,4-dioksanu(ów) w przypadku, gdy reakcję prowadzi się z racemicznym 1,2-epoksy-2-metylobutanem (2-etylo-2-metylooksiranem).

Zadanie 5

7% całkowitej liczby punktów

5a	5b	Zadanie 5
67	33	100

A i **B** to białe substancje krystaliczne. Obie są bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie i mogą być umiarkowanie ogrzewane (do temp. 200 °C) bez ulegania zmianie, ale obie rozkładają się w wysokich temperaturach. Jeśli do wodnego roztworu 11,52 g **B** (który jest słabo kwaśny, pH ≈ 4,5-5) doda się wodny roztwór 20,00 g **A** (który jest słabo zasadowy, pH ≈ 8,5-9), tworzy się biały osad **C**, który po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu waży 20,35 g. Przesącz jest zasadniczo obojętny i przyjmuje brązową barwę po dodaniu zakwaszonego roztworu KI. Podczas gotowania przesącz wyparowuje bez wykazywania jakiegokolwiek pozostałości.

Białą stałą substancję **D** można otrzymać przez ogrzewanie **A** bez dostępu powietrza. W egzotermicznej reakcji **D** z wodą powstaje bezbarwny roztwór. Z roztworu tego, jeśli przechowywany jest w otwartym zbiorniku, powoli wypada biały osad **E** i pozostaje woda. W trakcie długotrwałego kontaktu z powietrzem w temperaturze pokojowej, stała substancja **D** również przekształca się w **E**. Jednak, ogrzewanie **D** na powietrzu w 500 °C prowadzi do powstania innej białej substancji **F**, która jest bardzo słabo rozpuszczalna w wodzie, a jej masa stanowi zaledwie 85,8% masy **E** wytworzonej z tej samej ilości **D**. **F** wykazuje barwną reakcję – zmianę koloru na brązowy pod wpływem zakwaszonego roztworu KI.

E może być na powrót przekształcony w **D**, ale w tym celu potrzebne jest prażenie powyżej 1400 °C. Reakcja między **B** i **D** w wodzie prowadzi do powstania osadu **C**, a towarzyszy jej powstanie charakterystycznego zapachu.

a) Podaj wzory substancji **A - F**

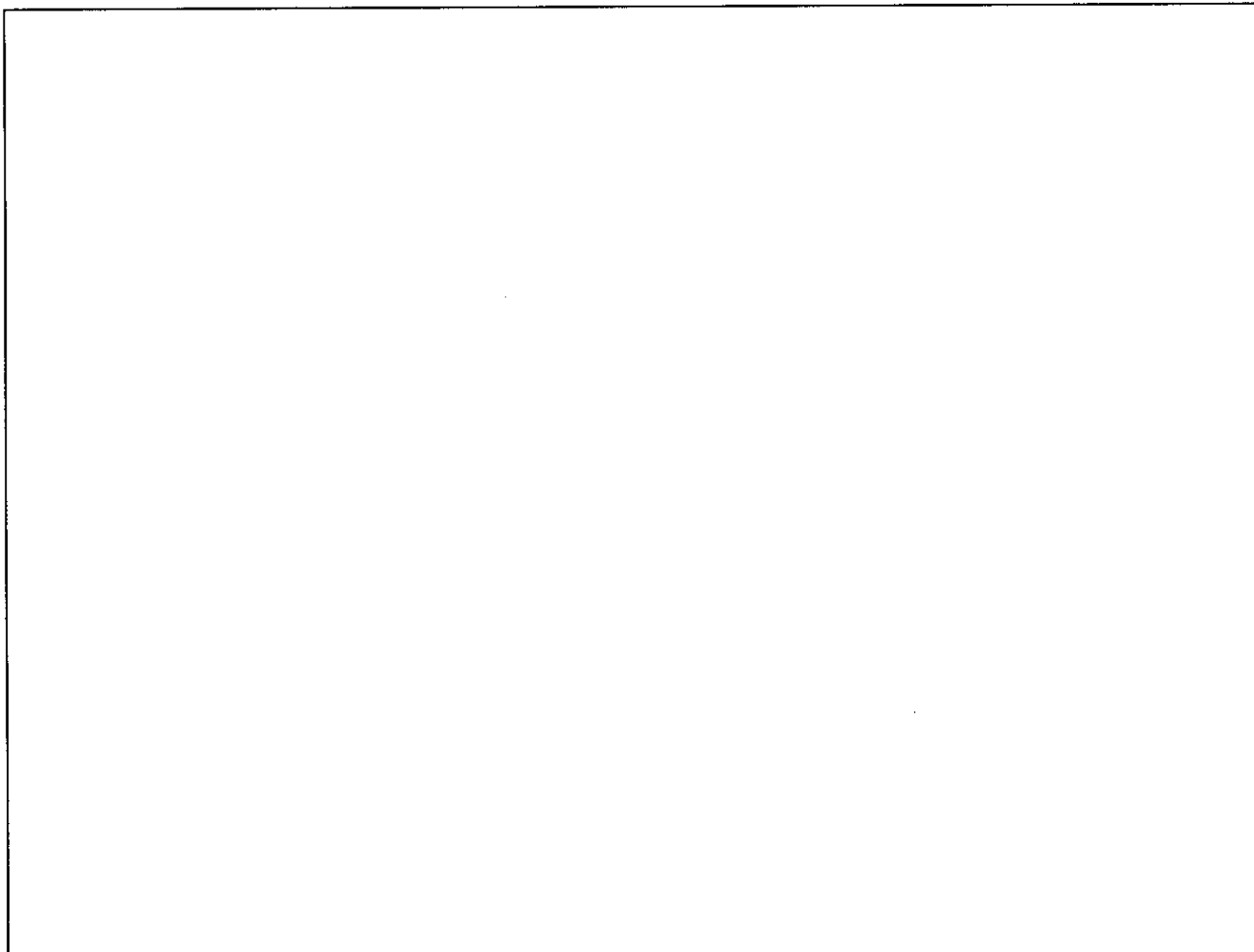
A	B	C
D	E	F

b) Napisz zbilansowane równania reakcji dla wszystkich wymienionych reakcji.
(Równanie reakcji termicznego rozkładu **B** nie jest potrzebne)

Równania reakcji:

Imię i nazwisko:

Kod: POL-



Zadanie 6

7% całkowitej liczby punktów

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

Jeśli gazowy chlor przepuszczany jest przez wodę w temperaturze bliskiej jej punktu krzepnięcia, można zaobserwować powstawanie pierzastego, zielonkawego osadu. Podobne osady powstają z innymi gazami, takimi jak metan i gazy szlachetne. Substancje te są ciekawe, ponieważ przypuszcza się, że w przyrodzie istnieją ogromne ilości tzw. hydratów metanu (porównywalne z ilością innych naturalnych złóż gazu).

Wszystkie te osady mają pokrewne struktury. Cząsteczki wody, tuż powyżej jej temperatury krzepnięcia, tworzą szczególną strukturę, w której powiązane są wiązaniami wodorowymi. Cząsteczki gazu stabilizują tę strukturę, wypełniając dość duże wnęki w strukturze wody i w ten sposób powstają klatraty.

Kryształy klatratów chloru i metanu mają tę samą strukturę. Jej zasadniczym elementem są dwunastościany (dodekaedry) wytworzone z 20 cząsteczek wody. Za komórkę elementarną kryształu można uważać uporządkowanie regularne, przestrzennie centrowane, złożone z tych dodekaedrów, które są niemal kulistymi obiektami.

Dodekaedry są połączone poprzez dodatkowe cząsteczki wody, umiejscowione na ścianach komórki elementarnej. Na każdej ścianie komórki elementarnej można znaleźć dwie cząsteczki wody. Długość krawędzi komórki elementarnej wynosi 1,182 nm.

W takiej strukturze istnieją dwa typy luk. Jeden typ obejmuje wewnętrzną przestrzeń w dodekaedrach (A). Luki te są nieco mniejsze niż puste przestrzenie innego typu (B), których jest 6 w obrębie każdej komórki elementarnej.

a) Ile luk typu A może znajdować się w jednej komórce elementarnej ?

b) Ile cząsteczek wody znajduje się w komórce elementarnej ?

c) Jeśli wszystkie luki zawierają cząsteczkę „gościa”, ile wynosi stosunek liczby cząsteczek wody do liczby cząsteczek „gościa” ?

d) Hydrat metanu powstaje, przyjmując strukturę c), w temperaturach 0-10 °C. Ile wynosi gęstość takiego klatratu ?

Imię i nazwisko:

Kod: POL-

Gęstość:

- e) Gęstość hydratu chloru wynosi $1,26 \text{ g/cm}^3$. Ile wynosi stosunek liczby cząsteczek wody do liczby cząsteczek "gościa" w tym kryształ?

Stosunek:

Które luki mogą być wypełnione w idealnym kryształ? Zaznacz jedną lub więcej odpowiedzi.

Część A Część B Wszystkie A Wszystkie B

Promienie kowalencyjne odzwierciedlają odległości międzyatomowe, jeśli atomy są połączone wiązaniem kowalencyjnym. Promienie van der Waalsa są miarą rozmiarów atomowych, gdy atomy te nie są powiązane wiązaniem kowalencyjnym (modelowo uznawane za twarde kule).

Atom	Promień kowalencyjny (pm)	Promień van der Waalsa (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

Imię i nazwisko:

Kod: POL-

f) Na podstawie promieni kowalencyjnych i van der Waalsa oszacuj dolne i górne granice dla średnich promieni luk, w przypadkach gdy to możliwe. Pokaż sposób rozumowania.

$< r(A) <$

$< r(B)$

Rozważmy następujące procesy:



g) Określ znaki następujących wielkości molowych odnoszących się do tych procesów, we wskazanym kierunku, w 4 °C? Wprowadź oznaczenia w postaci: -, 0 lub +.

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

Zadanie 7

8% całkowitej liczby punktów

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

Jon ditionianowy ($S_2O_6^{2-}$) jest raczej inertnym jonem nieorganicznym. Można go otrzymać przez ciągle przepuszczanie ditlenku siarki przez chłodzoną lodem wodę, do której dodano drobne porcje ditlenku manganu. W tych warunkach tworzą się jony ditionianowe i siarczanowe.

a) Napisz zbilansowane równania tych dwu reakcji chemicznych.

Po zakończeniu reakcji, do mieszaniny dodaje się $Ba(OH)_2$, dopóki jony siarczanowe nie ulegną całkowitemu wytrąceniu. Następnie dodaje się Na_2CO_3 .

b) Napisz zbilansowane równanie reakcji, która zachodzi pod wpływem dodatku Na_2CO_3 .

Następnie ditionian sodu jest krystalizowany przez odparowanie części rozpuszczalnika. Powstałe kryształy łatwo rozpuszczają się w wodzie i nie tworzą osadu z roztworem $BaCl_2$. Kiedy stała substancja jest ogrzewana i utrzymywana w temp. $130\text{ }^\circ\text{C}$, obserwuje się utratę jej masy o 14,88 %. Powstały biały proszek rozpuszcza się w wodzie i nie tworzy osadu z roztworem $BaCl_2$. Jeśli inna próbka oryginalnych kryształów utrzymywana jest w temp. $300\text{ }^\circ\text{C}$ przez kilka godzin, następuje utrata jej masy o 41,34 %. Powstały biały proszek rozpuszcza się w wodzie i po dodaniu roztworu $BaCl_2$ powstaje biały osad.

c) Podaj skład wypreparowanych kryształów i napisz zbilansowane równania reakcji dla dwóch procesów, które zachodzą w trakcie ogrzewania.

Wzór:

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

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

Jakkolwiek z termodynamicznego punktu widzenia jon ditionianowy jest dość dobrym reduktorem, nie reaguje on z utleniaczami w roztworze o temperaturze pokojowej. Jednak w 75 °C może on ulegać utlenieniu w roztworach kwaśnych. Przeprowadzono serię kinetycznych eksperymentów z udziałem bromu jako utleniacza.

- d) Napisz zbilansowane równanie reakcji chemicznej między bromem i jonem ditionianowym.

Początkowe szybkości (v_0) reakcji wyznaczone zostały w szeregu eksperymentów, w temp. 75 °C.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm ³)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0$ (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) Wyznacz rząd reakcji względem Br_2 , H^+ i $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, eksperymentalne równanie kinetyczne, a także wartość i jednostkę stałej szybkości.

Rząd reakcji względem Br_2 :

względem H^+ :

względem $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$:

Eksperymentalne równanie kinetyczne:

k :

W podobnych eksperymentach użyto jako utleniaczy - chloru, jonu bromianowego, nadtlenu wodoru i jonu chromianowego, w temp. 75 °C. Dla tych procesów równania kinetyczne są analogiczne do tego, które wynikało z badań dla bromu. Jednostki wszystkich stałych szybkości są takie same, a ich wartości wynoszą, odpowiednio: $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2) oraz $2,54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Przeprowadzono także eksperymenty z kwaśnym roztworem ditionianu sodu bez dodatku jakiegokolwiek utleniacza. W trakcie monitorowania zachodzących procesów za pomocą spektrofotometrii UV zauważono powolne pojawianie się nowego pasma absorpcji około 275 nm. Jakkolwiek jon wodorosiarczanowy jest wykrywalnym produktem tej reakcji, nie absorbuje on żadnego światła powyżej 200 nm.

- f) Podaj wzór głównej substancji wywołującej pojawienie się nowego pasma absorpcji i napisz zbilansowane równanie reakcji chemicznej zachodzącej w nieobecności utleniaczy.

Substancja:

Reakcja:

Przeprowadzono eksperyment w celu śledzenia absorbancji przy 275 nm, dla początkowych stężeń: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/dm}^3$, w temperaturze 75 °C. Wyznaczono krzywą odpowiadającą kinetyce pseudo-pierwszego rzędu, z czasem połówkowym równym 10 godzinom i 45 minutom.

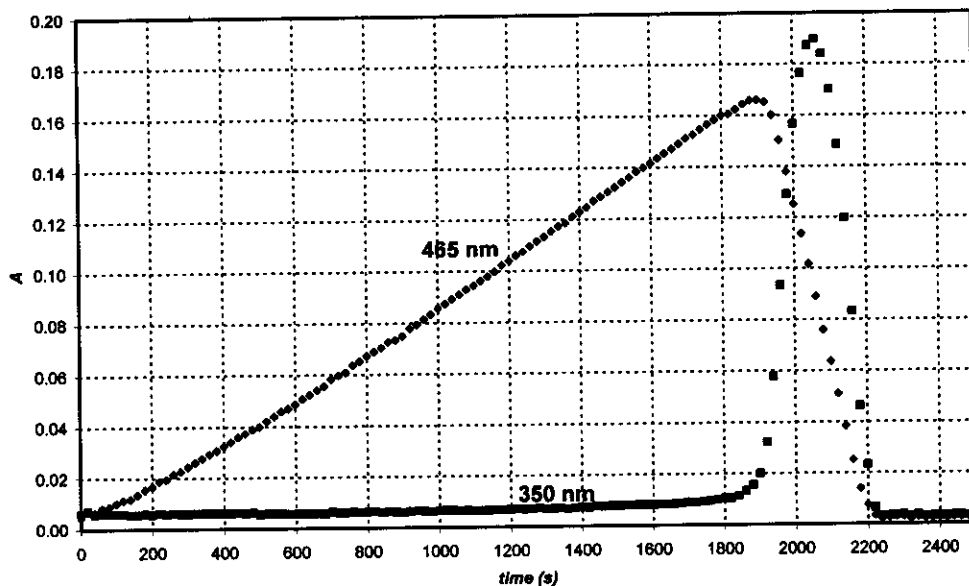
- g) Oblicz stałą szybkości reakcji.

k:

Zaproponuj zbilansowane równanie reakcji chemicznej dla etapu decydującego o szybkości reakcji, przebiegających z udziałem utleniacza.

Etap decydujący o szybkości:

Kiedy jako utleniacza jonu ditionianowego użyto jonu nadjodanowego (istniejącego w wodnym roztworze jako H_4IO_6^-), dla temp. 75 °C, dla tego samego eksperymentu, ale dla dwóch różnych długości fali, otrzymano dwie krzywe kinetyczne, pokazane na rysunku. Początkowe stężenia wynosiły: $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol/dm}^3$. Przy 465 nm absorbuje tylko I_2 , a jego molowy współczynnik absorpcji wynosi $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Przy 350 nm absorbuje tylko I_3^- , a jego molowy współczynnik absorpcji wynosi $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Długość drogi optycznej wynosiła 0,874 cm.



- h) Napisz zbilansowane równania reakcji chemicznych dla reakcji zachodzących wtedy, gdy absorbancja wzrasta przy 465 nm, i wtedy gdy absorbancja obniża się przy 465 nm.

Wzrost:

Obniżenie:

Oblicz czas odpowiadający maksymalnej absorbancji dla krzywej kinetycznej mierzonej przy 465 nm.

t_{\max} :

Oszacuj oczekiwany stosunek nachyleń narastającego i spadającego obszaru krzywej kinetycznej mierzonej przy 465 nm

Stosunek nachyleń:

Zadanie 8

7 % całkowitej liczby punktów

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

Panna Z. była bystrą studentką, której projekt badawczy polegał na pomiarach reakcji kompleksowania jonów wszystkich lantanowców(III) z nowo zaprojektowanymi ligandami. Pewnego dnia badała ona w spektrofotometrze absorpcję promieniowania w zakresie UV-vis, dla Ce(III) i szczególnie słabo kompleksującego ligandu. Po zakończeniu 12-godzinnego eksperymentu zauważyła, że w zamkniętym naczynku utworzyło się nieco małych bąbelków. Szybko zdała sobie sprawę z tego, że obecność ligandu nie jest potrzebna dla zaobserwowania powstawania bąbelków i kontynuowała eksperymenty z zakwaszonym roztworem CeCl_3 . Tworzenie się bąbelków nie następowało nigdy, jeśli Panna Z. po prostu trzymała roztwór w spektrofotometrze, bez włączenia tego przyrządu. Następnie, Panna Z. użyła małej kolbki kwarcowej, do której zanurzyła jonoselektywną elektrodę chlorkową i z której także mogła regularnie pobierać próbki do badań spektrofotometrycznych. Wykalibrowała jonoselektywną elektrodę chlorkową, używając dwóch roztworów NaCl, otrzymując następujące wyniki:

c_{NaCl} (mol/dm ³)	E (mV)
0,1000	26,9
1,000	-32,2

- a) Podaj wzór pozwalający na obliczenie stężenia jonów chlorkowych w nieznannej próbce na podstawie odczytu potencjału elektrody (E).

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

Panna Z wyznaczyła także molowy współczynnik absorpcji dla Ce^{3+} ($\epsilon = 35,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) przy 295 nm, oraz, na wszelki wypadek, także dla Ce^{4+} ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- b) Podaj wzór, pozwalający na obliczenie stężenia Ce^{3+} na podstawie odczytu absorbancji przy 295 nm (A), mierzonej w roztworze zawierającym CeCl_3 (długość drogi optycznej kuwety: 1,000 cm).

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

Panna Z przygotowała roztwór zawierający $0,0100 \text{ mol/dm}^3 \text{ CeCl}_3$ i $0,1050 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$, i rozpoczęła eksperyment przez włączenie lampy kwarcowej. HCl nie absorbuje przy 295 nm.

- c) Jakie są oczekiwane wartości odczytu początkowej absorbancji i potencjału ?

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

$E =$

Przed rozpoczęciem eksperymentu ilościowego Panna Z. wprowadzała utworzony gaz do starannie zubożonego roztworu oranżu metylowego (wskaźnika kwasowo-zasadowego i wskaźnika redoks). Chociaż widziała bąbelki gazu wędrujące przez roztwór, jego barwa nie zmieniła się, ani nie wyblakła nawet po upływie dnia.

- d) Podaj wzory dwóch gazów, złożonych z pierwiastków w naświetlanej próbce, które to gazy nie mogły być w niej obecne, w świetle wyników eksperymentów.

W czasie eksperymentu ilościowego Panna Z regularnie rejestrowała wartości absorbancji i potencjału. Niepewność pomiaru spektrofotometrycznego wynosiła $\pm 0,002$, a niepewność pomiaru potencjału była równa $\pm 0,3$ mV.

Czas (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) Oszacuj średnią szybkość zmiany stężeń Ce^{3+} , Cl^- i H^+ .

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

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

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

Następnego dnia, Panna Z. użyła intensywnej monochromatycznej wiązki światła (254 nm), o intensywności 0,0500 W. Przepuszczała to światło przez kwarcowy fotoreaktor o długości 5 cm, wypełniony tym samym kwaśnym roztworem CeCl_3 , którego używała poprzednio. Wyznaczyła molowy współczynnik absorpcji Ce^{3+} jako równy $\varepsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ przy 254 nm.

- f) Ile procent światła ulega absorpcji w tym układzie eksperymentalnym?

Odpowiednie wyposażenie pozwoliło jej przeprowadzić gaz najpierw przez rurkę osuszającą, która usunęła ślady pary wodnej, a potem wprowadzić go do zamkniętej komory o pojemności 68 cm^3 . Komora ta była zaopatrzona w manometr wysokiej precyzji i urządzenie zapłonowe. Panna Z najpierw wypełniła komorę suchym argonem do ciśnienia 102165 Pa, a następnie włączyła lampę. W ciągu 18,00 godzin ciśnienie osiągnęło wartość 114075 Pa. Temperatura układu wynosiła $22,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

- g) Oszacuj ilość substancji gazowej zgromadzonej w komorze.

n_{gaz} :

W tym momencie Panna Z wyłączyła źródło światła i nacisnęła przycisk zapalnika. Kiedy komora ochłodziła się do początkowej temperatury, końcowe ciśnienie osiągnęło wartość 104740 Pa.

Zaproponuj wzór(-ory) gazu(-ów), wytworzonych i zebranych oraz podaj zbilansowane równanie oryginalnej reakcji chemicznej, zachodzącej pod wpływem naświetlania.

Gaz(-y):

Reakcja:

- h) Jakie byłoby końcowe ciśnienie po zaiskrzeniu, jeśli komora byłaby wypełniana przez 24 godziny przed zapłonem ?

$p =$

- i) Oszacuj wydajność kwantową tworzenia produktu w roztworze Ce(III)

Wydajność kwantowa:

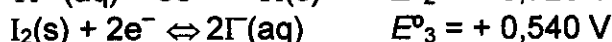
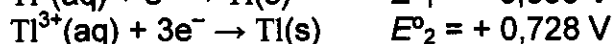
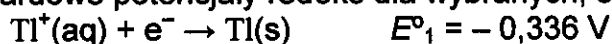
Zadanie 9

6 % całkowitej liczby punktów

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

Tal występuje na dwóch stopniach utlenienia: Tl^+ i Tl^{3+} . Jony jodkowe mogą łączyć się z jodem, z utworzeniem jonów trijodkowych (I_3^-) w roztworach wodnych.

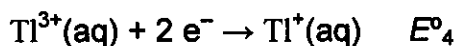
Standardowe potencjały redoks dla wybranych, stosownych reakcji wynoszą:



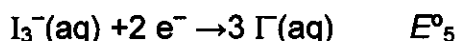
Stała równowagi dla reakcji $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$: $K_1 = 0,459$.

Rozwiązując to zadanie załóż temperaturę $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

a) Oblicz potencjał redoks dla następujących reakcji:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Napisz wzory empiryczne dla wszystkich teoretycznie możliwych związków elektrobojętnych, które zawierają jeden jon talu i dowolną liczbę jonu(-ów) jodkowych i/lub trijodkowych jako anionu(-ów).

Jeden z empirycznych wzorów mógłby odpowiadać dwóm różnym związkom. Który z nich ?

Na podstawie wartości standardowych potencjałów redoks, odpowiedz, który z dwóch wymienionych wyżej izomerów jest trwały w warunkach standardowych? Napisz równanie reakcji chemicznej dla izomeryzacji drugiego izomeru jodku talu.

Bardziej trwały:

Izomeryzacja:

Tworzenie związku kompleksowego może przesunąć tę równowagę. Całkowita stała trwałości dla reakcji $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ wynosi $\beta_4 = 10^{35,7}$

c) Napisz równanie reakcji, która zachodzi, gdy roztwór bardziej trwałego izomeru jodku talu zostaje potraktowany nadmiarem KI. Oblicz stałą równowagi tej reakcji.

Reakcja:

K_2 :

Jeśli roztwór bardziej trwałego izomeru jest traktowany mocną zasadą, obserwuje się wytrącanie czarnej substancji. Po usunięciu wody z osadu, pozostały materiał zawiera 89,5% masowych talu.

d) Jaki jest empiryczny wzór tego związku? Pokaż przebieg obliczeń. Napisz zbilansowane równanie reakcji jego tworzenia.

Imię i nazwisko:

Kod: POL-

Wzór:

Równanie: