

40. Internationale Chemieolympiade

Theoretische Prüfung

17. Juli 2008

Budapest, Ungarn

Anweisungen

- Schreiben Sie Ihren Namen und Code auf jedes Blatt.
- Sie haben 5 Stunden um die Aufgaben zu lösen. Beginnen Sie erst wenn das START-Signal gegeben wird.
- Verwenden Sie nur den Stift und den Taschenrechner, die zur Verfügung gestellt wurden.
- Alle Ergebnisse müssen in die entsprechenden Antwortkästen geschrieben werden. Alles, was ausserhalb der Antwortkästen steht, wird nicht bewertet. Verwenden Sie die Rückseite der Blätter als Schmierpapier.
- Schreiben Sie alle notwendigen Berechnungen ebenfalls in die entsprechenden Antwortkästen. Wenn Sie nur die Endergebnisse angeben, erhalten Sie keine Punkte, auch wenn die Ergebnisse richtig sind.
- Stecken Sie am Ende der Prüfung Ihre Blätter in den bereitgelegten Umschlag. Kleben Sie den Umschlag nicht zu.
- Sie müssen Ihre Arbeit sofort unterbrechen, wenn das STOP-Signal gegeben wird. Eine Überschreitung der Arbeitszeit um mehr als 3 Minuten kann dazu führen, dass Ihre Arbeit nicht gewertet wird.
- Verlassen Sie Ihren Sitzplatz nur, wenn Sie die Erlaubnis dazu erhalten haben.
- Diese Klausur hat 27 Blätter.
- Bei Unklarheiten ist die offizielle englische Version der Klausur auf Verlangen erhältlich.

Name: _____

Code: SUI-

Konstanten und Formeln

Avogadro-Konstante:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Ideale Gasgleichung:	$pV = nRT$
Gaskonstante:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Gibbs-Energie:	$G = H - TS$
Faraday-Konstante:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{Zelle}}$	
Planck-Konstante:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Nernst-Gleichung:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$
Lichtgeschwindigkeit:	$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Energie eines Photons:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Absoluter Nullpunkt:	273.15 K	Lambert-Beer Gesetz:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$

Bei der Berechnung von Gleichgewichtskonstanten sind alle Konzentrationen auf die Standardkonzentration 1 mol/dm^3 bezogen. Behandeln Sie in der gesamten Klausur alle Gase als ideale Gase.

Periodensystem mit den relativen Atommassen

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 -

Name:

Code: SUI-

Aufgabe 1

6% der Gesamtpunkte

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

Das Etikett auf einer Flasche, die eine verdünnte wässrige Lösung einer Säure enthält, wurde beschädigt. Nur die Konzentrationsangabe war noch lesbar. Eine rasche Messung mit einem pH-Meter zeigt, dass die Konzentration der H^+ -Ionen mit der Konzentrationsangabe auf dem Etikett übereinstimmt.

- a) Geben Sie die Formeln von vier Säuren an, die in der Lösung sein könnten, wenn sich bei diesen Säuren pH-Wert um eine Einheit ändert, sofern man die Lösung auf das Zehnfache verdünnt.

--	--	--	--

- b) Könnte die verdünnte Lösung Schwefelsäure enthalten?

Schwefelsäure: $pK_{S2} = 1.99$

Ja Nein

Wenn ja, berechnen Sie den pH-Wert (oder versuchen Sie zumindest diesen abzuschätzen) und zeigen Sie den Berechnungsweg.

<p>pH:</p>

Name:

Code: SUI-

c) Könnte die verdünnte Lösung Essigsäure enthalten?

Essigsäure: $pK_S = 4.76$

Ja

Nein

Wenn ja, berechnen Sie den pH-Wert (oder versuchen Sie zumindest diesen abzuschätzen) und zeigen Sie den Berechnungsweg. Verwenden Sie sinnvolle Vereinfachungen.

pH:

Name:

Code: SUI-

d) Könnte die verdünnte Lösung EDTA (Ethyldiaminotetraessigsäure) enthalten?

EDTA: $pK_{S1} = 1.70$ $pK_{S2} = 2.60$ $pK_{S3} = 6.30$ $pK_{S4} = 10.60$

Ja Nein

Wenn ja, berechnen Sie die Konzentration der EDTA-Lösung und zeigen Sie den Berechnungsweg.

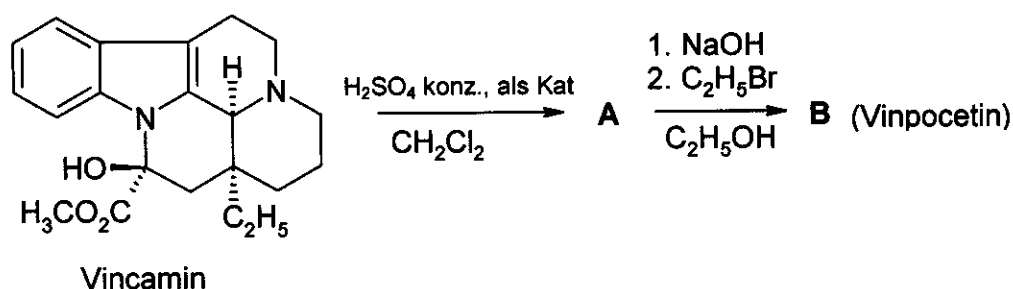
CEDTA:

Aufgabe 3

6% der Gesamtpunkte

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

Vinpocetin (Cavinton®, Calan®) ist eines der meistverkauften Originalmedikamente, das in Ungarn entwickelt wurde. Die Herstellung geht von dem Naturstoff (+)-Vincamin ($C_{21}H_{26}N_2O_3$) aus, der aus der Weinrebe *vinca minor* isoliert wird. Die Umwandlung von (+)-Vincamin zu Vinpocetin erfolgt in den unten dargestellten zwei Schritten:



Alle Verbindungen (A bis F) sind enantiomerenrein.

- Die Elementarzusammensetzung von A ist: C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%.
- Von B gibt es noch drei weitere Stereoisomere.

a) Geben Sie die Strukturen des Zwischenproduktes A und von Vinpocetin B an.

A	B
---	---

Die Untersuchung des Metabolismus eines Arzneimittels ist eine wesentliche Voraussetzung für die Zulassung. Aus Vinpocetin (B) entstehen vier Hauptmetabolite: C und D entstehen durch Hydrolyse oder Hydratisierung, während E und F Oxidationsprodukte sind.

Name:

Code: SUI-

Hinweise:

- Die Säurestärke der Metabolite nimmt in folgender Reihenfolge ab: **C** >> **E** >> **D**. **F** enthält kein acides Wasserstoffatom.
- Von **C** und **E** gibt es jeweils noch 3 weitere Stereoisomere, während von **D** und **F** jeweils noch 7 andere Stereoisomere existieren.
- **F** ist ein pentacyclisches Zwitterion. **F** hat die gleiche Elementarzusammensetzung wie **E**: C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%.
- Bei der Bildung von **E** aus **B** erfolgt die Oxidation an einer Stelle des Moleküls, wo ein Elektrophil angreifen könnte.
- Die Bildung von **D** aus **B** ist sowohl regio- als auch stereoselektiv.

b) Geben Sie *eine mögliche* Struktur für jeden der Metabolite **C**, **D**, **E** und **F** an!

C	D
E	F

c) Zeichnen Sie eine Resonanzstruktur von **B**, die die regioselektive Bildung von **D** beziehungsweise das Fehlen des anderen Regioisomers erklärt.

--

Aufgabe 4


6% der Gesamtpunkte

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

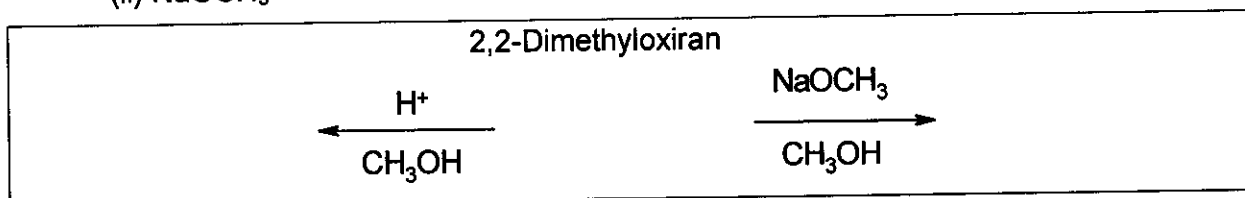
Eine gängige Reaktion von Oxiranen (Epoxyden) ist die Ringöffnung. Sie kann auf verschiedene Weise erreicht werden.

Bei Säurekatalyse läuft die Ringöffnung über ein Kationen-artiges (Carbeniumion-artiges) Teilchen. Bei substituierten Oxiranen hängt die Regioselektivität der Ringöffnung (welche C-O Bindung gespalten wird) von der Stabilität des zwischenzeitlich gebildeten Carbeniumions ab. Je stabiler dieses Carbeniumion ist, desto wahrscheinlicher ist seine Entstehung. Ein offenes Carbeniumion (mit einer planaren Struktur) bildet sich jedoch nur, wenn es tertiär, benzylich oder allylisch ist.

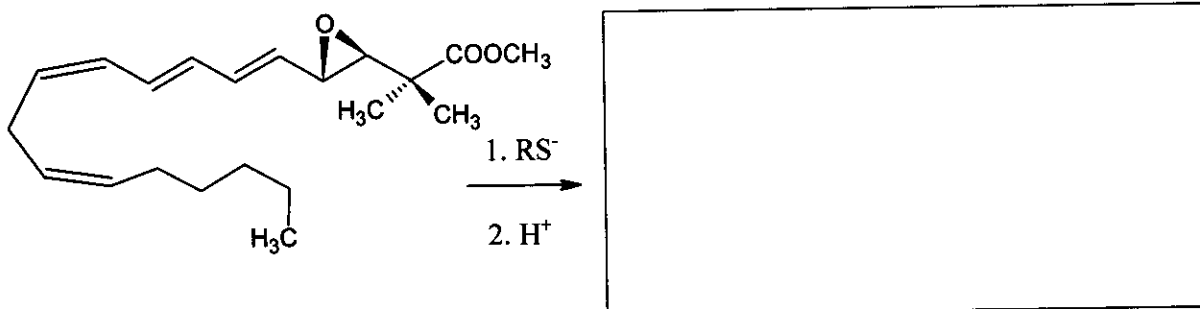
Bei Basenkatalyse wird bevorzugt die sterisch weniger gehinderte C-O Bindung gespalten.

Achten Sie bei der gesamten Aufgabe auf die korrekte Stereochemie. Verwenden Sie dabei wo nötig nur die Symbole:   

- a) Zeichnen Sie die Struktur des Edukts und des jeweiligen Hauptproduktes, wenn 2,2-Dimethyloxiran (1,2-Epoxy-2-methylpropan) bei niedriger Temperatur mit Methanol reagiert. Als Katalysatoren werden
- Schwefelsäure beziehungsweise
 - NaOCH₃ verwendet.



- b) Zeichnen Sie die Struktur des Hauptproduktes, das entsteht, wenn das Epoxid in folgendem Leukotrien-Derivat mit einem Thiolat (RS⁻) geöffnet wird.



Verschiedene poröse **saure** Aluminosilikate katalysieren ebenfalls die Umwandlung von Alkyloxiranen. Zusätzlich zur Ringöffnung tritt als Hauptreaktion eine zyklische Dimerisierung auf, die überwiegend 1,4-Dioxan-Derivate (gesättigte sechsgliedrige Kohlenstoffringe mit zwei Sauerstoffatomen in den Positionen 1 und 4) liefert.

Name:

Code: SUI-

- c) Zeichnen Sie die Struktur(en) des (der) wahrscheinlichsten 1,4-Dioxan-Derivats (Derivate), wenn als Edukt (S)-2-Methyloxiran ((S)-1,2-Epoxypropan) verwendet wird. Geben Sie auch die Struktur des Edukts an.

(S)-2-Methyloxiran	Produkt(e)
--------------------	------------

- d) Zeichnen Sie die Struktur(en) des (der) wahrscheinlichsten 1,4-Dioxan-Derivats (Derivate), wenn als Edukt (R)-1,2-Epoxy-2-methylbutan ((R)-2-Ethyl-2-methyloxiran) verwendet wird. Geben Sie auch die Struktur des Edukts an.

(R)-1,2-Epoxy-2-methylbutan:

Produkt(e)

- e) Zeichnen Sie die Struktur(en) des (der) wahrscheinlichsten 1,4-Dioxan-Derivats (Derivate), wenn als Edukt racemisches 1,2-Epoxy-2-methylbutan (2-Ethyl-2-methyloxiran) eingesetzt wird.

Aufgabe 5

7% der Gesamtpunkte

5a	5b	Aufgabe 5
67	33	100

A und **B** sind weisse kristalline Substanzen. Beide sind gut wasserlöslich und lassen sich ohne Veränderung leicht erhitzen (bis zu 200°C), aber sie zersetzen sich bei höheren Temperaturen. Wenn eine wässrige Lösung von 20.00 g **A** (leicht basische Reaktion, pH ≈ 8.5-9) zu einer wässrigen Lösung von 11.52 g **B** (leicht saure Reaktion, pH ≈ 4.5-5) gegeben wird, bildet sich ein weisser Niederschlag **C**, der nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen eine Masse von 20.35 g aufweist. Das Filtrat reagiert neutral und färbt eine angesäuerte KI-Lösung braun. Das Filtrat wandelt sich beim Erhitzen in gasförmige Produkte um, ohne dass ein Rückstand verbleibt.

Der weisse Feststoff **D** kann durch Erhitzen von **A** unter Luftausschluss hergestellt werden. Die exotherme Reaktion von **D** mit Wasser ergibt eine farblose Lösung. Wenn diese Lösung in einem offenen Gefäss stehen gelassen wird, erfolgt eine langsame Bildung des weissen Niederschlags **E**, neben dem sonst nur Wasser übrig bleibt. Wird Feststoff **D** für längere Zeit bei Raumtemperatur an Luft gelagert, erfolgt ebenfalls eine Umwandlung zu **E**. Wird jedoch **D** an der Luft auf 500 °C erhitzt, so entsteht eine andere weisse Verbindung **F**, die in Wasser nur schwer löslich ist. Im Vergleich zu einem aus der gleichen Menge **D** gebildeten **E** beträgt die Masse von **F** nur 85.8 %. **F** färbt eine angesäuerte KI-Lösung braun.

E lässt sich wieder in **D** überführen durch Lichtbogenentladung bei über 1400 °C. Die wässrigen Lösungen von **B** und **D** in Wasser reagieren zu einem weissen Niederschlag **C**, gleichzeitig ist ein charakteristischer Geruch wahrnehmbar.

- a) Geben Sie die Summenformeln der Verbindungen **A** - **F** an.

A	B	C
D	E	F

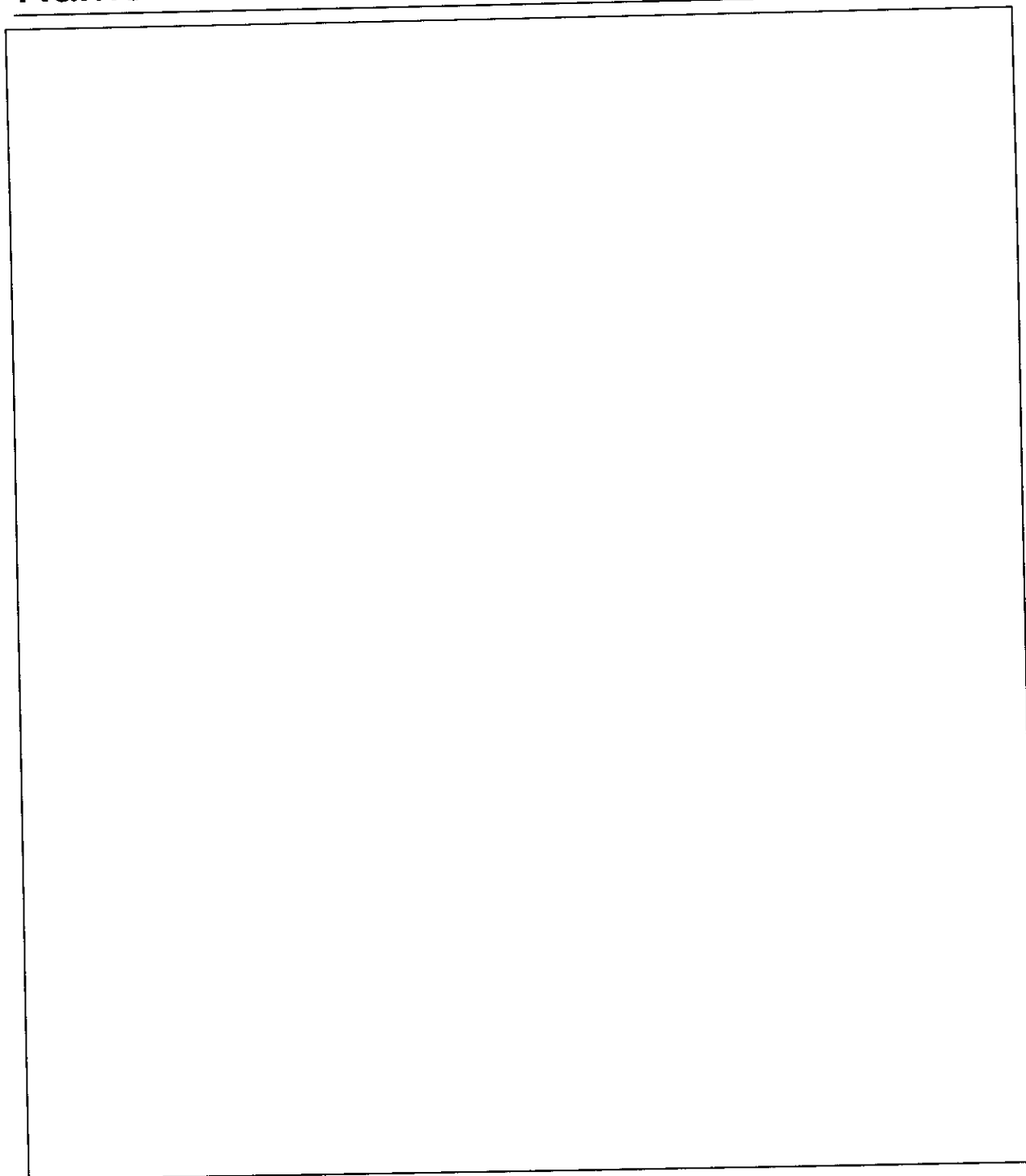
- b) Formulieren Sie ausgeglichene Reaktionsgleichungen für alle genannten Reaktionen. (Die Gleichung für die thermische Zersetzung von **B** wird nicht verlangt.)

Gleichungen:

Mehr Platz auf der nächsten Seite

Name:

Code: SUI-



Aufgabe 6

7% der Gesamtpunkte

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

Leitet man Chlorgas in Wasser nahe dem Gefrierpunkt ein, so beobachtet man das Ausfallen eines federartigen, grünlichen Niederschlags. Ähnliche Niederschläge bilden sich auch mit anderen Gasen, wie Methan und Edelgasen. Diese Niederschläge sind interessant, weil angenommen wird, dass grosse Mengen sogenannter Methanhydrate in der Natur (im Ausmass vergleichbar mit Erdgasvorkommen) existieren.

Alle diese Niederschläge haben ähnliche Strukturen. Die Wassermoleküle bilden knapp oberhalb des Gefrierpunktes Strukturen mit Wasserstoffbrücken. Die Gasmoleküle stabilisieren dieses Gerüst, indem sie relativ grosse Lücken in der Wasserstruktur füllen und damit die Klathrate bilden.

Die Kristalle von Chlor- und Methanhydraten haben dieselben Strukturen. Deren wichtigste Bestandteile sind Dodekaeder aus 20 Wassermolekülen. Man kann sich die Einheitszelle als kubisch raumzentrierte Anordnung dieser Dodekaeder, die nahezu kugelig sind, vorstellen. Die Dodekaeder sind durch zusätzliche Wassermoleküle auf den Flächen der Einheitszelle miteinander verbunden. Zwei Wassermoleküle befinden sich auf jeder Fläche der Einheitszelle. Die Einheitszelle hat eine Zellkonstante (Kantenlänge) von 1.182 nm.

In dieser Struktur gibt es zwei Arten von Lücken. Eine ist die Innenlücke der Dodekaeder (Typ A). Diese ist etwas kleiner als die andere Art Lücke (Typ B), von der es 6 pro Einheitszelle gibt.

- a) Wie viele Typ A-Lücken findet man in der Einheitszelle?

- b) Wie viele Wassermoleküle sind in einer Einheitszelle?

- c) Wie gross ist das Verhältnis Anzahl Wassermoleküle/Anzahl Gastmoleküle, wenn alle Lücken ein Gastmolekül enthalten.

- d) Methanhydrat bildet sich zwischen 0-10 °C mit der Struktur aus c). Wie gross ist die Dichte dieses Klathrates?

Mehr Platz auf der nächsten Seite

Name:

Code: SUI-

Dichte:

- e) Die Dichte des Chlorhydrates beträgt 1.26 g/cm^3 . Wie gross ist das Verhältnis Anzahl Wassermoleküle/Anzahl Gastmoleküle im Kristall?

Verhältnis:

Welche Lücken sind in einem perfekten Chlorhydratkristall wahrscheinlich besetzt?
Kreuzen Sie an.

einige A

einige B

alle A

alle B

Kovalente Radien zeigen die Atomabstände in einer kovalenten Bindung an. Van der Waals-Radien geben die Atomgrösse an, wenn das Atom nicht kovalent gebunden ist (Modell von starren Kugeln).

Atom	kovalenter Radius (pm)	van der Waals-Radius (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

Name:

Code: SUI-

- f) Schätzen Sie, dort wo es möglich ist, die untere und obere Grenze für die durchschnittlichen Radien der Lücken ab. Verwenden Sie dabei die kovalenten und van der Waals-Radien aus der Tabelle. Zeigen Sie Ihre mathematische Begründung.

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

Betrachten wir die folgenden Prozesse:



- g) Geben Sie die Vorzeichen der folgenden molaren Grössen, die sich auf diese Reaktionen in den gegebenen Richtungen bei 4 °C beziehen, an.

Verwenden Sie dabei die Zeichen –, 0 oder +.

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

Aufgabe 7

8% der Gesamtpunkte

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

Das Dithionat-Ion ($S_2O_6^{2-}$) ist ein eher inertes anorganisches Ion. Es kann durch kontinuierliches Einleiten von Schwefeldioxid in Eiswasser, dem Mangandioxid in kleinen Portionen zugefügt wird, hergestellt werden. Unter diesen Bedingungen bilden sich Dithionat- und Sulfat-Ionen.

- a) Schreiben Sie abgestimmte Gleichungen für beide Reaktionen.

Nach Abschluss der Reaktion wird der Mischung $Ba(OH)_2$ zugefügt, bis die Sulfat-Ionen vollständig ausgefällt sind. Danach wird Na_2CO_3 zugegeben.

- b) Schreiben Sie die abgestimmte Gleichung für die Reaktion bei der Zugabe von Na_2CO_3 .

Natriumdithionat wird durch Einengen (Verdampfen eines Teils des Lösungsmittels) kristallisiert. Diese Kristalle lösen sich leicht in Wasser und bilden mit $BaCl_2$ -Lösung keinen Niederschlag. Erhitzt man die Kristalle längere Zeit auf $130\text{ }^\circ\text{C}$, verlieren Sie 14.88% ihrer Masse. Das dabei entstehende weisse Pulver löst sich in Wasser, die Lösung gibt keinen Niederschlag mit $BaCl_2$ -Lösung. Erhitzt man eine andere Probe der ursprünglichen Kristalle für einige Stunden auf $300\text{ }^\circ\text{C}$, so verlieren diese 41.34 % ihrer Masse. Das dabei entstehende weisse Pulver löst sich in Wasser, die Lösung gibt einen Niederschlag mit $BaCl_2$ -Lösung.

- c) Geben Sie die Zusammensetzung der Kristalle an und schreiben Sie abgestimmte Gleichungen für die beiden Prozesse beim Erhitzen auf.

Formel:

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

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

Name:

Code: SUI-

Obwohl Dithionat thermodynamisch ein recht gutes Reduktionsmittel ist, reagiert es bei Raumtemperatur in Lösung nicht mit Oxidationsmitteln. Bei 75 °C kann es jedoch in saurer Lösung oxidiert werden. Es wurde eine Reihe kinetischer Experimente mit Brom als Oxidationsmittel ausgeführt.

- d) Schreiben Sie die abgestimmte Gleichung für die Reaktion zwischen Brom und dem Dithionat-Ion auf.

Die Anfangsgeschwindigkeiten (v_0) wurden in einigen Experimenten bei 75 °C gemessen:

$[\text{Br}_2]_0$ (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) Bestimmen Sie die Ordnung der Reaktion in Bezug auf Br_2 , H^+ und $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, die experimentelle Geschwindigkeitsgleichung und berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante mit Einheiten.

Reaktionsordnung für Br_2 : für H^+ : für $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$:

Experimentelle Geschwindigkeitsgleichung:

k :

Name:

Code: SUI-

In ähnlichen Experimenten wurden Chlor, Bromat-Ionen, Wasserstoffperoxid und Chromat-Ionen als Oxidationsmittel bei 75 °C eingesetzt. Die Geschwindigkeitsgleichungen für diese Prozesse sind analog zu der der Reaktion mit Brom, die Einheiten aller Geschwindigkeitskonstanten sind die gleichen. Die Zahlenwerte sind $2.53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2.60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2.56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), and $2.54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Es wurden auch Experimente in saurer Dithionatlösung ohne Oxidationsmittel ausgeführt. Der Prozess wurde mit UV-Spektrometrie verfolgt. Dabei erschien langsam eine neue Absorptionsbande bei 275 nm. Hydrogensulfat, ein feststellbares Produkt der Reaktion, absorbiert aber nicht oberhalb von 200 nm.

- f) Geben Sie die Formel des Hauptproduktes an, das die neue Absorptionsbande verursacht. Schreiben Sie eine abgestimmte Gleichung für die chemische Reaktion, die in Abwesenheit eines Oxidationsmittels stattfindet, auf.

Hauptprodukt:

Reaktion:

Es wurde ein Experiment zur Messung der Absorption bei 275 nm mit den folgenden Anfangskonzentrationen bei 75°C ausgeführt:

$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol/dm}^3$.

Man beobachtet eine Absorptionskurve für eine Reaktion Pseudo 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von 10 Stunden und 45 Minuten.

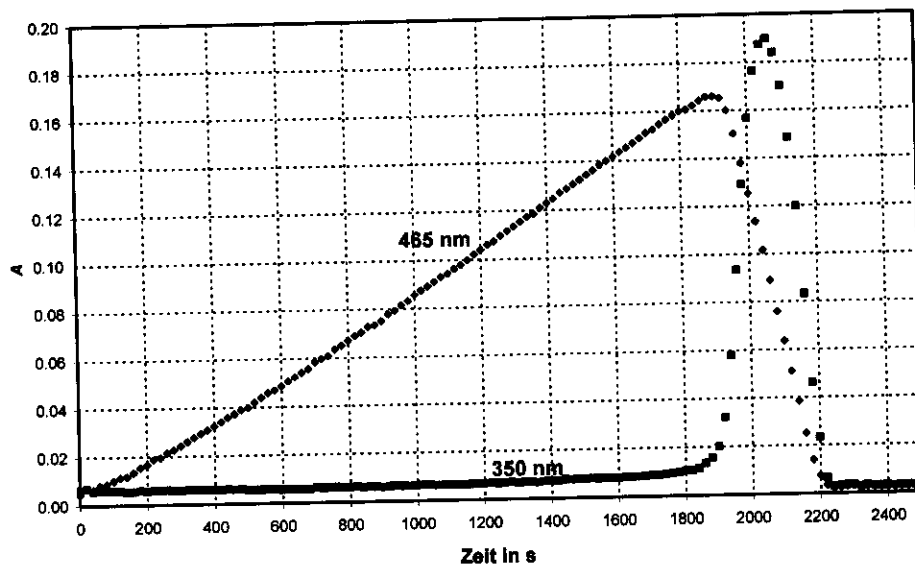
- g) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion in f).

k:

Schlagen Sie eine abgestimmte chemische Gleichung für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion mit einem Oxidationsmittel vor.

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt:

Wenn man Periodat-Ionen (die in wässriger Lösung als H_4IO_6^- vorliegen) als Oxidationsmittel für Dithionat-Ionen verwendet, erhält man im selben Experiment bei 75°C bei zwei verschiedenen Wellenlängen je eine Absorptionskurve, die beide auf der nächsten Seite abgebildet sind. Die Anfangskonzentrationen waren $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol/dm}^3$. Bei 465 nm absorbiert nur I_2 mit $\epsilon = 715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Bei 350 nm absorbiert nur I_3^- mit $\epsilon = 11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die Küvettendicke betrug 0.874 cm.



- h) Schreiben Sie abgestimmte Gleichungen für die Reaktion, die während des Anstiegs der Absorption bei 465 nm stattfindet und für die Reaktion, die während der Abnahme der Absorption bei 465 nm stattfindet, auf.

Zunahme:

Abnahme:

Berechnen Sie die Zeit bis zum Absorptionsmaximum der kinetischen Kurve bei 465 nm.

t_{\max} :

Schätzen Sie das erwartete Verhältnis zwischen den Steigungen/Anstiegen der Zu- und der Abnahme in der kinetischen Kurve bei 465 nm ab.

Verhältnis:

Aufgabe 8

7 % der Gesamtpunkte

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

Manfred war ein überaus schlauer Student, der sich mit der Messung von Komplexbildungsreaktionen aller Lanthanoid(III)-Ionen mit neu entwickelten Komplexliganden beschäftigte. Eines morgens hatte er die UV/VIS-Absorption von Ce(III) mit relativ schlecht komplexierenden Liganden in einem Spektrophotometer untersucht. Nach einem Experiment von 12 Stunden stellte er fest, dass sich in der geschlossenen Zelle einige kleine Gasblasen gebildet hatten. Bald bemerkte er, dass die Gegenwart von Liganden für die Bildung der Gasblasen gar nicht nötig ist und setzte seine Experimente mit einer angesäuerten CeCl_3 -Lösung fort. Es zeigte sich, dass die Bildung der Gasblasen im nicht angeschalteten Spektrophotometer nicht erfolgt. Als nächstes verwendete Manfred einen kleinen Quarzglas Kolben, in dem er eine Chlorid-Ionen-selektive Elektrode eintauchen konnte. Auch war es möglich, aus dem kleinen Kolben regelmässig Proben für spektralphotometrische Messungen zu entnehmen. Er kalibrierte die Chlorid-Ionen-selektive Elektrode mit zwei verschiedenen NaCl-Lösungen und hatte die folgenden Resultate erhalten:

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

- a) Geben Sie die Formel für die Berechnung der Chlorid-Ionen-Konzentration in Abhängigkeit des gemessenen Potentials E der unbekannt Probe an.

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

Manfred ermittelte zusätzlich den molaren Absorptionskoeffizienten für Ce^{3+} ($\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bei 295 nm. Zur Sicherheit bestimmte er ihn auch für Ce^{4+} ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- b) Geben Sie die Formel für die Berechnung der Ce^{3+} -Konzentration ausgehend von der Absorption (A) bei 295 nm einer CeCl_3 -enthaltenden Lösung an. (Schichtdicke l : 1.000 cm).

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

Name:

Code: SUI-

Manfred stellte sich eine Lösung mit den Konzentrationen $0.0100 \text{ mol/dm}^3 \text{ CeCl}_3$ und $0.1050 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ her und begann die Messung durch das Anschalten der Quarzlampe. HCl absorbiert nicht bei 295 nm .

c) Wie gross sind die anfangs zu erwartende Absorption und Spannung?

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

$E =$

Vor dem quantitativen Experiment sammelte Manfred das gebildete Gas in einer sorgfältig neutralisierten Lösung von Methylorange (Säure-Base- und Redox-Indikator). Obwohl er die Bildung von Blasen in der Lösung bemerkte, veränderte sich die Farbe der Lösung auch innerhalb eines Tag nicht.

d) Geben Sie die Summenformeln von zwei Gasen (bestehend aus den Elementen der bestrahlten Probe) an, die, ausgehend von den Ergebnissen dieses Experiments, keinesfalls in der Lösung vorhanden sein können.

Während seines quantitativen Experiments führte er regelmässige Messungen der Absorptionen und Spannungen durch. Die Messunsicherheit beträgt bei den spektralphotometrischen Messungen ± 0.002 und bei den Spannungsmessungen $\pm 0.3 \text{ mV}$

Zeit (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) Schätzen Sie die durchschnittliche Geschwindigkeiten der Konzentrationsänderungen von Ce^{3+} , Cl^- , und H^+ ab.

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

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

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

Am nächsten Tag verwendete Manfred eine intensive monochromatische Lichtquelle (254 nm) mit einer Intensität von 0.0500 W. Er bestrahlte die am Vortag verwendete saure CeCl_3 -Lösung in einem 5 cm langen Quarz-Photoreaktor. Er ermittelte den molaren Absorptionskoeffizienten für Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) bei 254 nm.

- f) Wie viel Prozent des eingestrahnten Lichts wird bei diesem experimentellen Aufbau absorbiert?

In der Apparatur werden mit Hilfe eines Trockenrohres zunächst die Wasserdampfspuren vom entstehenden Gas entfernt. Dann wird das Gas in einen geschlossenen Behälter mit einem Volumen von 68 cm^3 geleitet. Der Behälter ist mit einem Präzisionsmanometer und einer Zündvorrichtung ausgestattet.

Zunächst füllte Manfred den Behälter mit wasserfreiem Argon, bis ein Druck von 102165 Pa erreicht war. Anschliessend schaltete er die Lampe ein. 18.00 Stunden später betrug der Druck im Behälter 114075 Pa. Die Temperatur der Apparatur betrug $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$.

- g) Berechnen Sie die Gesamtstoffmenge der gesammelten Gase im Behälter.

n_{gas} :

Dann schaltete Manfred die Lampe aus und betätigte die Zündvorrichtung. Nach Abkühlung des Behälters auf die ursprüngliche Temperatur betrug der Gesamtdruck in dem Behälter 104740 Pa.

Geben Sie die Summenformel(n) des/der gebildeten und gesammelten Gase(s) sowie die abgestimmte Reaktionsgleichung für die bei der Bestrahlung stattfindende chemische Reaktion an.

Gas(e):

Reaktion:

Name:

Code: SUI-

- h) Geben Sie den Gesamtdruck im Behälter an, wenn die Bestrahlung 24 Stunden lang durchgeführt wird und dann die Zündung erfolgt?

$p =$

- i) Berechnen Sie die Quantenausbeute für die Reaktion in der Ce(III)-Lösung.

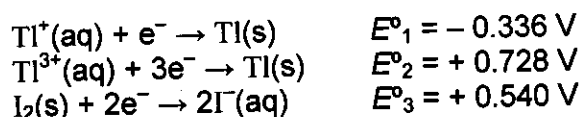
Quantenausbeute:

Aufgabe 9

6 % der Gesamtpunkte

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

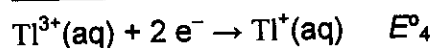
Thallium existiert in zwei verschiedenen Oxidationszuständen: Tl^+ und Tl^{3+} . Iodid-Ionen können sich in wässriger Lösung mit Iod zu Tri-Iodid-Ionen (I_3^-) verbinden. Die Standardredoxpotenziale einiger wichtiger Reaktionen sind:



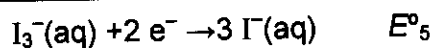
Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$: $K_1 = 0.459$.

Verwenden Sie $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ für die ganze Aufgabe.

a) Berechnen Sie die Redoxpotenziale für die folgenden Reaktionen:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Schreiben Sie die Summenformeln für alle theoretisch möglichen neutralen Verbindungen, welche ein Thallium-Ion und verschiedene Anzahlen von Iodid- und/oder Tri-Iodid-Ion(en) als Anion(en) enthalten.

Name:

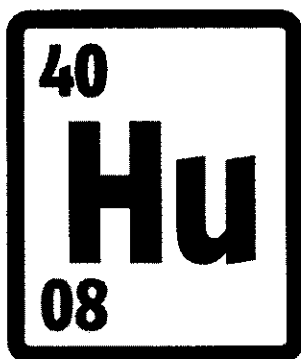
Code: SUI-

Wird die Lösung des stabileren Isomers mit einer starken Base versetzt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag. Nach der Trocknung enthält dieser Niederschlag 89.5% Thallium (Massenprozent).

- d) Geben Sie die Summenformel dieser Verbindung an. Zeigen Sie die Berechnungen. Geben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung für die Bildung dieser Verbindung an.

Formel:

Gleichung:



40^{ème} Olympiade
Internationale de
Chimie

Problèmes théoriques

17 juillet 2008

Budapest, Hongrie

Instructions

- Ecrivez votre nom et votre code sur chaque page.
- Vous avez 5 heures pour traiter tous les problèmes. Commencez uniquement après le signal START.
- N'utilisez que le stylo et la calculatrice fournis.
- Tout résultat devra être écrit dans la zone adéquate des feuilles-réponses. Tout résultat hors de ces zones ne sera pas noté. Utilisez le verso des feuilles si vous avez besoin de brouillon.
- Ecrivez les calculs appropriés dans les zones adéquates quand nécessaire. Si vous fournissez seulement les résultats finaux corrects aux problèmes compliqués, vous ne recevrez aucun point.
- Quand vous avez fini l'examen, vous devez mettre vos feuilles dans l'enveloppe prévue. Ne fermez pas l'enveloppe.
- Vous devez arrêter votre travail immédiatement après le signal STOP. Un retard de 3 minutes conduira à l'annulation de votre épreuve expérimentale.
- Ne quittez pas votre place sans permission des assistants.
- Cet examen comporte 26 pages.
- La version officielle (en anglais) de cette épreuve est disponible sur demande uniquement pour clarification.

Constantes et Formules

Constante d'Avogadro :	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Equation des gaz parfaits :	$pV = nRT$
Constante des gaz parfaits :	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	Enthalpie libre de Gibbs :	$G = H - TS$
Constante de Faraday :	$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
Constante de Planck :	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	Equation de Nernst :	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$
Vitesse de la lumière :	$c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	Energie d'un photon :	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Zéro de l'échelle Celsius :	273,15 K	Loi de Lambert-Beer :	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$

Dans les calculs de constantes d'équilibre, la concentration standard de référence est partout $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Considérez tous les gaz comme parfaits pour cet examen.

Tableau périodique des éléments avec les masses atomiques relatives

1 H 1.008																	18 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 -																																					
<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 -																																	

Problème 1**6% du total**

1a	1b	1c	1d	Problème 1
4	2	8	8	22

L'étiquette d'une bouteille contenant une solution aqueuse diluée d'un acide a été endommagée.

Seule sa concentration est restée lisible. Un pH-mètre est disponible, et une mesure rapide montre que la concentration en ions hydronium est égale à la valeur indiquée sur l'étiquette.

- a) Donnez la formule de quatre acides qui auraient pu être en solution si le pH changeait d'une unité lors d'une dilution par un facteur dix.

--	--	--	--

- b) Serait-il possible que la solution contienne de l'acide sulfurique ?

Acide sulfurique : $pK_{a2} = 1,99$

Oui Non

Si oui, calculez le pH (ou essayez au moins de l'évaluer) et détaillez votre calcul.

<p>pH :</p>

Nom :

Code : SUI-

c) Serait-il possible que la solution contienne de l'acide acétique ?

Acide acétique : $pK_a = 4,76$

Oui Non

Si oui, calculez le pH (ou essayez au moins de l'évaluer) et détaillez votre calcul.

pH :

Nom :

Code : SUI-

- d) Serait-il possible que la solution contienne de l'EDTA (acide éthylène diamino tétraacétique) ? Vous pouvez utiliser des approximations raisonnables.

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

Oui Non

Si oui, calculez la concentration.

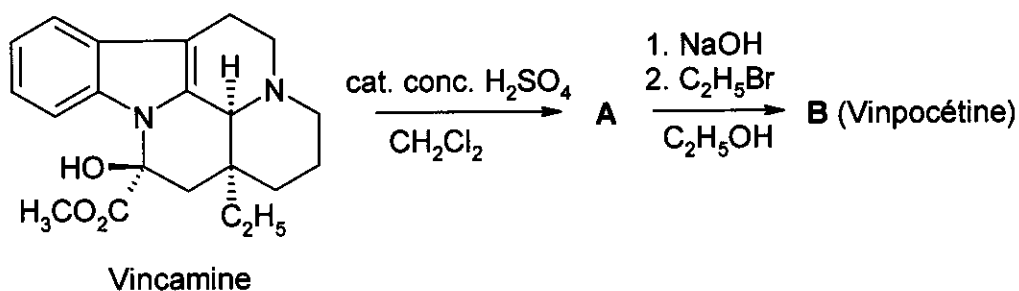
EDTA :

Problème 3

6% du total

3a	3b	3c	Problème 3
4	8	2	14

La vinpocétine (Cavinton®, Calan®), un des médicaments les plus vendus, a été développé en Hongrie. Elle est synthétisée à partir d'un précurseur naturel, la (+)-vincamine ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), qui est isolée des plants de vigne, *vinca minor*. La transformation de la (+)-vincamine en vinpocétine se déroule selon deux étapes reprises ci-dessous.



Tous les composés (de A à F) sont énantiomériquement purs.

- La composition élémentaire de A est : C 74,97%, H 7,19%, N 8,33% et O 9,55%.
- B possède 3 autres stéréoisomères.

a) Proposez une structure pour l'intermédiaire A et la vinpocétine (B).

A	B
---	---

L'étude du métabolisme d'un médicament constitue une partie substantielle de sa documentation. Il y a quatre métabolites majeurs, formés chacun à partir de la vinpocétine (B) : C et D sont formés par réaction d'hydrolyse ou d'hydratation tandis que E et F sont des produits d'oxydation.

Nom :

Code : SUI-

Informations :

- L'acidité des métabolites décroît dans l'ordre **C** >> **E** >> **D**. **F** ne contient pas d'hydrogène acide.
- **C** et **E** ont chacun 3 stéréoisomères alors que **D** et **F** ont chacun 7 autres stéréoisomères.
- **F** est un zwitterion pentacyclique et possède la même analyse élémentaire que **E** : C 72,11%, H 7,15%, N 7,64% et O 13,10%.
- La formation de **E** à partir de **B** pourrait se faire selon un processus électrophile.
- La formation de **D** à partir de **B** est régio- et stéréosélective à la fois.

b) Proposez une structure *possible* pour chacun des métabolites **C**, **D**, **E** et **F**.

C	D
E	F

c) Représentez une structure de résonance pour **B** qui explique la formation régiosélective de **D** et en particulier l'absence de l'autre régioisomère.

Problème 4

6% du total

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

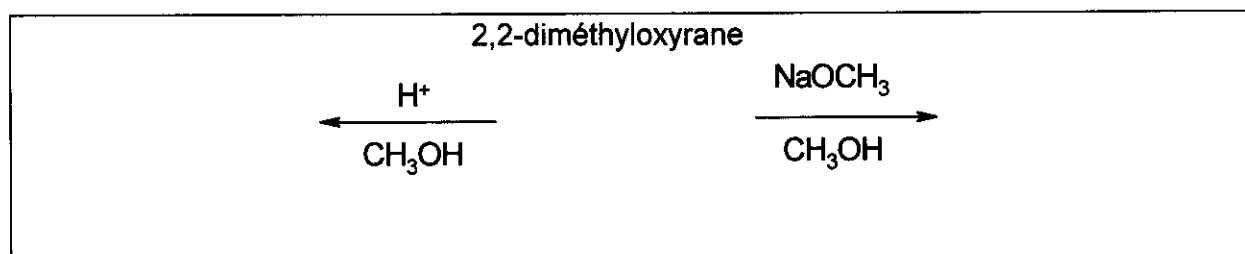
L'une des principales voies de transformation des oxyranes (ou époxydes) se réalise par ouverture de cycle. Celle-ci peut s'accomplir de diverses manières.

L'ouverture de cycle par catalyse acide passe par la formation d'une espèce cationique (ion carbénium). L'orientation de l'ouverture de cycle (ou une liaison C-O est rompue) des oxyranes substitués dépend de la stabilité de l'intermédiaire cationique formé. Sa formation sera d'autant plus probable que l'ion formé est stable. Cependant, un ion carbénium (de structure planaire) se formera seulement s'il est tertiaire, benzylique ou allylique.

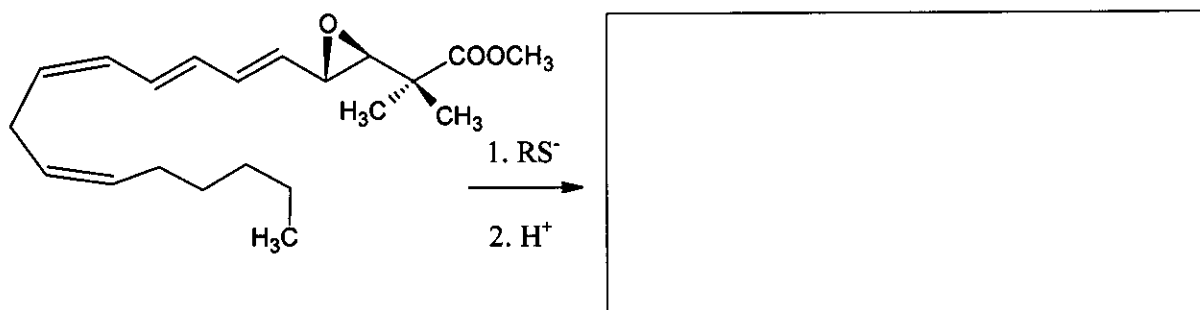
En présence d'un catalyseur basique, la liaison C-O la moins stériquement encombrée sera rompue de manière préférentielle.

Prenez garde à la stéréochimie au cours de ce problème. Pour décrire la stéréochimie des molécules, utilisez les symboles \blacktriangleleft \cdots --- et rien d'autre.

- a) Dessinez la structure du réactif et des produits majoritaires formés lorsque le 2,2-diméthyl-oxyrane (1,2-époxy-2-méthylpropane) réagit avec le méthanol à basse température en présence des catalyseurs suivants :
- acide sulfurique
 - NaOCH_3 .



- b) Dessinez la structure du produit majoritaire formé lorsque la fonction époxyde du dérivé du leukotriène représenté ci-dessous est ouverte par un thiolate (RS^-).



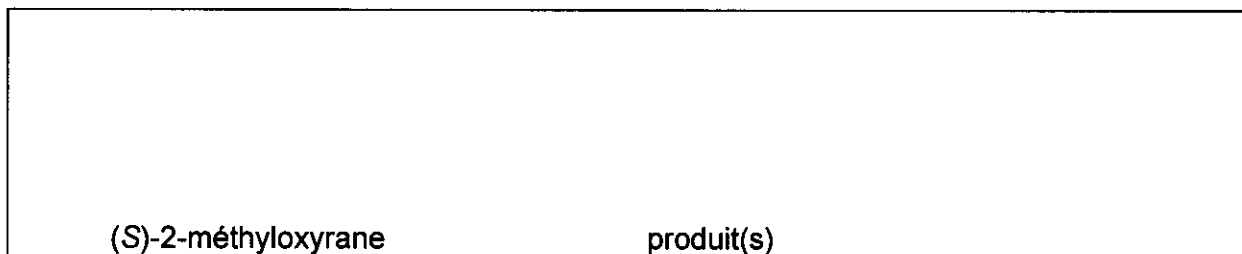
Différents aluminosilicates poreux et **acides** peuvent eux aussi catalyser la réaction d'ouverture des oxyranes d'alkyle. En plus de l'ouverture de cycle, une réaction de

Nom :

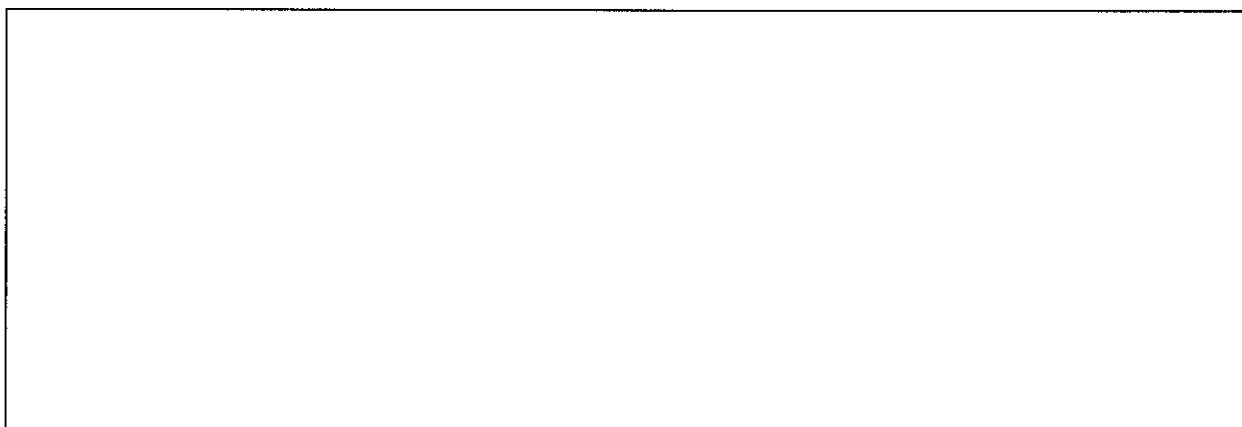
Code : SUI-

dimérisation cyclique conduisant à la formation de dérivés du 1,4-dioxane (molécule cyclique à 6 centres comportant deux atomes d'oxygène en position 1 et 4) représente la voie de synthèse principale.

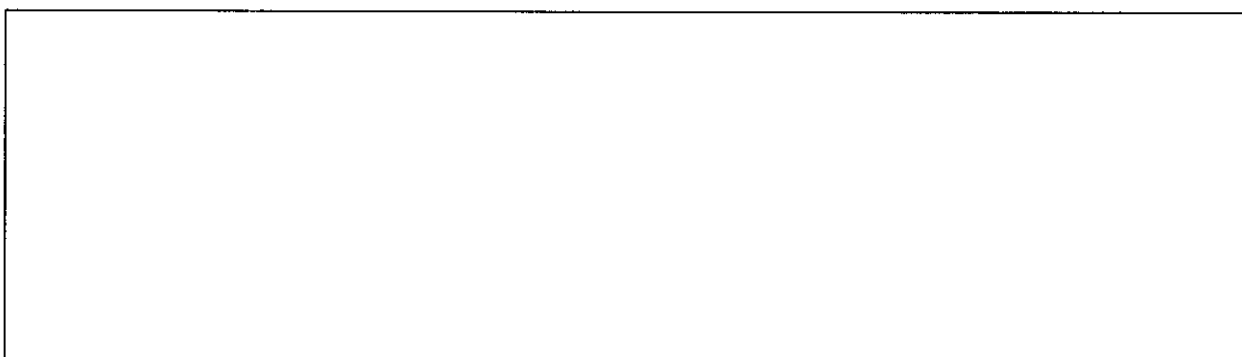
- c) Dessinez la structure du(des) dérivé(s) du 1,4-dioxane obtenus la plus probable lorsque le réactif de départ est le (S)-2-méthoxyrane ((S)-1,2-époxypropane). Représentez également le réactif de cette réaction.



- d) Dessinez la structure du(des) dérivé(s) du 1,4-dioxane obtenus lorsque l'époxyde de départ est le (R)-1,2-époxy-2-méthylbutane ((R)-2-éthyl-2-méthoxyrane). Représentez également le réactif de cette réaction.



- e) Dessinez la structure du(des) dérivé(s) du 1,4-dioxane obtenus lorsque cette réaction est réalisée à partir du 1,2-époxy-2-méthylbutane (2-éthyl-2-méthoxyrane) racémique.



Problème 5**7% du total**

5a	5b	Problème 5
67	33	100

A et **B** sont des substances cristallines blanches. Les deux sont très solubles dans l'eau et peuvent être modérément chauffées (jusqu'à 200 °C) sans changement, mais elles se décomposent à des températures plus élevées. Si une solution aqueuse contenant 20,00 g de **A** (qui est légèrement basique, $\text{pH} \approx 8,5 - 9$) est ajoutée à une solution de 11,52 g de **B** (qui est légèrement acide, $\text{pH} \approx 4,5 - 5$), un précipité blanc **C** apparaît avec une masse de 20,35 g après l'avoir filtré, lavé et séché. Le filtrat est pratiquement neutre et donne une couleur brune en réagissant avec une solution acide de KI. Quand le filtrat est évaporé à sec, il ne laisse aucun résidu.

Le solide blanc **D** peut être préparé par chauffage de **A** en absence d'air. La réaction exothermique de **D** avec de l'eau donne une solution incolore. Si cette solution est laissée dans un récipient ouvert, un solide blanc **E** précipite et il ne reste que de l'eau. Lors de l'exposition prolongée à l'air à température ambiante, le solide **D** est également transformé en **E**. Cependant, en chauffant **D** dans l'air à 500 °C, une substance différente, **F**, se forme. Elle est très peu soluble dans l'eau, et on obtient une masse égale à 85,8 % de la masse obtenue pour **E** lorsqu'il se forme à partir de la même quantité de **D**. **F** donne une couleur brune en réagissant avec une solution acide de KI.

E peut être retransformé en **D**, mais un chauffage au-delà de 1400 °C est requis pour cette étape. La réaction entre **B** et **D** dans l'eau donne le précipité **C** et est accompagnée d'une odeur caractéristique.

a) Donnez les formules des substances **A – F**

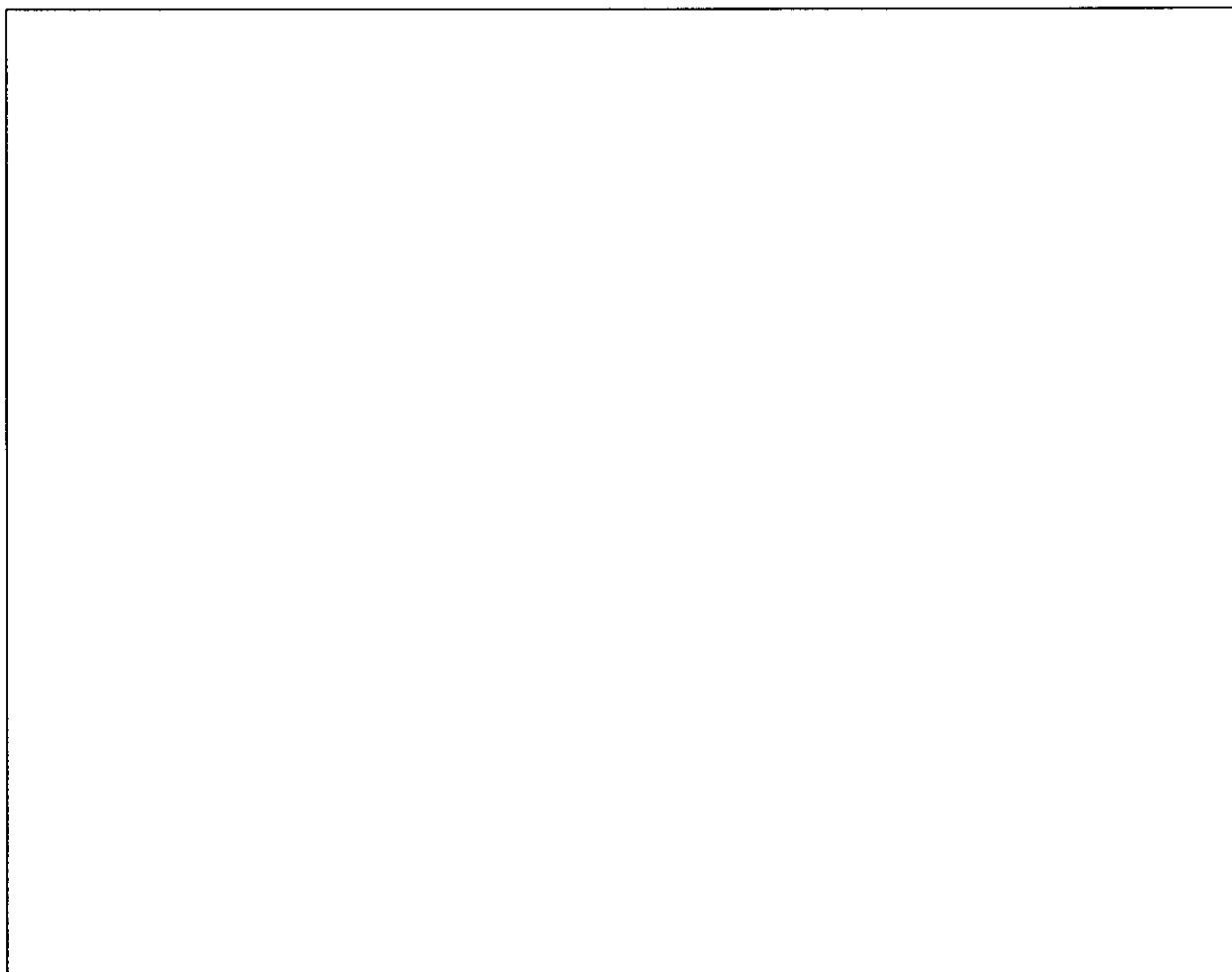
A	B	C
D	E	F

b) Ecrivez les équations équilibrées pour toutes les réactions mentionnées.
(L'équation pour la décomposition thermique de **B** n'est pas requise.)

Equations :

Nom :

Code : SUI-



Problème 6**7% du total**

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

Un précipité verdâtre et filamenteux peut être observé lorsque du chlore gazeux est mis à buller dans de l'eau proche de son point de solidification. Des précipités similaires se forment avec d'autres gaz tels que le méthane et les gaz nobles. Ces composés sont intéressants car d'importantes quantités de tels hydrates de méthane sont supposés exister dans la nature (en quantité comparable avec les autres dépôts naturels de gaz).

Ces précipités ont tous une structure commune. Les molécules d'eau, qui se trouvent à une température juste au-dessus de leur température de solidification, établissent des liaisons hydrogène et forment ainsi une structure bien définie. Les molécules de gaz stabilisent cette structure en remplissant de préférence les cavités les plus grandes de la structure de l'eau, ce qui permet de former des clathrates.

Les cristaux de clathrates de chlore et de méthane présentent la même structure. Ils sont constitués de dodécaèdres formés à partir de 20 molécules d'eau. La maille élémentaire du cristal peut être considérée comme un arrangement cubique centré formé à partir de ces dodécaèdres qui sont presque des objets sphériques. Les dodécaèdres sont connectés grâce à des molécules d'eau additionnelles situées sur les faces de la maille élémentaire. Sur chaque face de la maille élémentaire se trouvent deux molécules d'eau. Le paramètre de la maille élémentaire vaut 1,182 nm.

Cette structure présente deux types de cavités. Le premier type de cavité est l'espace intérieur des dodécaèdres (**A**). Il est bien plus petit que le second type de cavités (**B**), qui sont au nombre de 6 par maille élémentaire.

a) Combien de cavités de type **A** y a-t-il dans une maille élémentaire ?

b) Combien de molécules y a-t-il dans une maille élémentaire ?

c) Si toutes les cavités contiennent une molécule intersticielle, que vaut le rapport du nombre de molécules d'eau par le nombre de molécules intersticielles ?

d) L'hydrate de méthane se forme suivant la structure décrite au point c) à une température comprise entre 0 et 10 °C. Que vaut la densité du clathrate ?

Nom :

Code : SUI-

Densité :

- e) La densité de l'hydrate de chlore est $1,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Que vaut le rapport du nombre de molécules d'eau par le nombre de molécules intersticielles dans le cristal ?

Rapport :

Quel type de cavité est le plus vraisemblablement rempli dans un cristal parfait d'hydrate de chlore. Cochez une ou plusieurs cases.

- Une partie des A Une partie des B Toutes les A Toutes les B

Les rayons covalents représentent les distances entre atomes lorsque ceux-ci sont impliqués dans des liaisons covalentes. Les rayons de Van der Waals représentent la taille des atomes lorsque ceux-ci ne sont pas impliqués dans des liaisons covalentes (modélisés par des sphères dures).

Atome	Rayon covalent (pm)	Rayon de Van der Waals (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

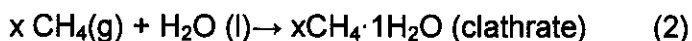
Nom :

Code : SUI-

- f) A partir des rayons covalents et de Van der Waals, estimez les valeurs limites inférieure et supérieures des rayons moyens des cavités lorsque cela est possible. Détaillez votre raisonnement.

$\langle r(A) \rangle <$ $\langle r(B) \rangle$

Considérons les processus suivants :



- g) Quels sont les signes des grandeurs molaires suivantes relatives aux réactions ci-dessus à 4 °C, dans le sens indiqué ? Répondez en écrivant - , 0 ou +.

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

Problème 7**8% du total**

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

L'ion dithionate ($S_2O_6^{2-}$) est un ion inorganique relativement inerte. Il peut être préparé en faisant barboter en continu du dioxyde de soufre dans de l'eau glaciale à laquelle on ajoute du dioxyde de manganèse par petites portions. Dans ces conditions, il se forme des ions sulfate et dithionate.

a) Ecrivez les équations équilibrées des deux réactions.

Une fois la réaction terminée, du $Ba(OH)_2$ est ajouté au mélange réactionnel jusqu'à précipitation complète des ions sulfate. Cette étape est suivie d'une addition de Na_2CO_3 .

b) Écrivez l'équation équilibrée de la réaction qui se produit lors de l'addition de Na_2CO_3 .

Le dithionate est ensuite cristallisé en évaporant une partie du solvant. Les cristaux ainsi préparés se dissolvent facilement dans l'eau et ne donnent pas de précipité dans une solution de $BaCl_2$. Lorsque le solide est chauffé et maintenu à 130 °C , une perte de masse de 14,88 % est observée. La poudre blanche résultante est soluble dans l'eau et ne donne pas de précipité dans une solution de $BaCl_2$. Lorsqu'un autre échantillon des cristaux de départ est maintenu à 300 °C pendant quelques heures, on observe une perte de masse de 41,34 %. La poudre blanche obtenue est soluble dans l'eau et donne un précipité dans une solution de $BaCl_2$.

c) Donnez la composition des cristaux préparés et écrivez les équations équilibrées des deux processus qui se produisent lors du chauffage.

Formule :

Équation (130 °C) :

Équation (300 °C) :

Nom :

Code : SUI-

Bien que thermodynamiquement l'ion dithionate soit un bon réducteur, il ne réagit pas avec des oxydants en solution à la température ambiante. Toutefois, à 75 °C, il peut être oxydé en solution acide. Une série d'expériences de cinétique ont été effectuées avec du brome comme oxydant.

d) Ecrivez l'équation équilibrée de la réaction entre le brome et l'ion dithionate.

Les vitesses initiales (v_0) de réaction ont été déterminées dans différentes conditions à 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) Déterminez chaque ordre de réaction par rapport à Br_2 , H^+ et $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, la loi de vitesse expérimentale ainsi que la valeur et l'unité de la constante de vitesse.

Ordre de réaction pour Br_2 :

pour H^+ :

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

Loi de vitesse expérimentale :

k :

Nom :

Code : SUI-

Dans des expériences similaires, le chlore, l'ion bromate, le peroxyde d'hydrogène et l'ion chromate ont été utilisés comme oxydants à 75 °C. Les lois de vitesse pour ces processus sont analogues à celle qui est observée pour le brome. Les valeurs obtenues sont $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), et $2,54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), les unités des constantes de vitesse étant les mêmes.

Des expériences ont également été effectuées avec des solutions acides d'ions dithionate sans aucun oxydant. Le suivi par spectrophotométrie UV montre l'apparition lente d'une nouvelle bande d'absorption autour de 275 nm. Bien que l'ion hydrogénosulfate soit un produit détectable de la réaction, il n'absorbe pas la lumière au-delà de 200 nm.

- f) Donnez la formule de la principale espèce responsable de la nouvelle bande d'absorption et écrivez l'équation équilibrée de la réaction qui a lieu en l'absence d'oxydant.

Espèce :

Réaction :

Un suivi cinétique de l'absorbance a été effectué à 275 nm avec les concentrations initiales suivantes : $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ à la température de 75 °C. On observe une cinétique apparente d'ordre un avec un temps de demi-réaction de 10 heures 45 minutes.

- g) Calculez la constante de vitesse de la réaction.

k :

Proposez une équation équilibrée de l'étape déterminante de vitesse des réactions en présence d'un oxydant.

Étape déterminante de vitesse :

Lors d'une même expérience, réalisée à 75 °C, dans laquelle l'ion periodate (présent en solution aqueuse sous la forme H_4IO_6^-) est utilisé comme oxydant de l'ion dithionate, deux courbes cinétiques (reprise dans le graphique de la page suivante) sont obtenues à deux longueurs d'onde différentes.

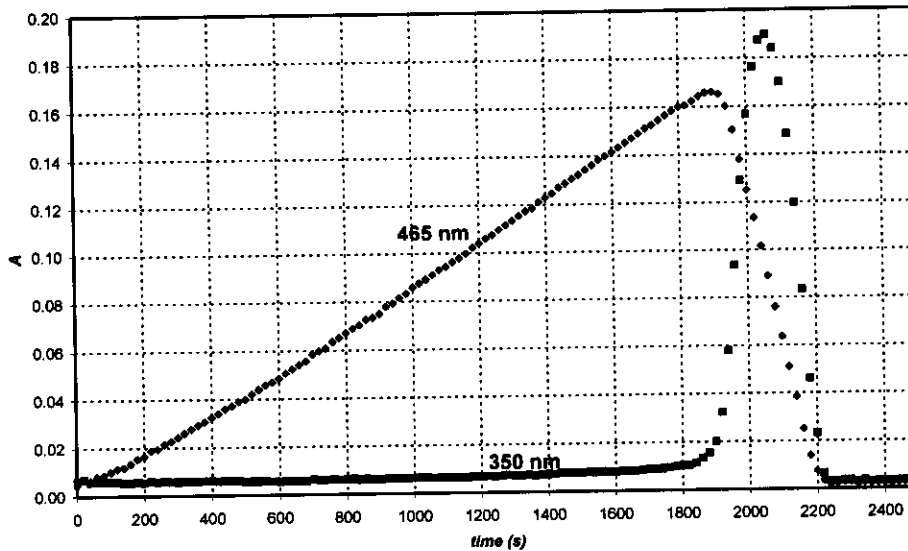
Les concentrations initiales étaient :

$[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Nom :

Code : SUI-

A 465 nm, seul I_2 absorbe et son coefficient d'absorption molaire est $715 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. A 350 nm, seul I_3^- absorbe et son coefficient d'absorption molaire est $11'000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. La longueur du chemin optique était $0,874 \text{ cm}$.



h) Ecrivez les équations équilibrées des réactions qui ont lieu respectivement lors de l'augmentation de l'absorbance à 465 nm et de la diminution de l'absorbance à 465 nm.

Augmentation :

Diminution :

Calculez le temps prévu pour que la courbe d'absorbance à 465 nm atteigne un maximum.

t_{\max} :

Estimez le rapport attendu entre les pentes des régions d'augmentation et de diminution de l'absorbance à 465 nm.

Rapport des pentes :

Problème 8

7 % du total

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

M^{lle} Z était une brillante étudiante dont le projet de recherche consistait à évaluer la complexation de tous les ions lanthanide(III) avec de nouveaux ligands complexants. Un jour, elle suivit avec un spectromètre l'absorption UV-visible du Ce(III) et d'un ligand particulièrement peu efficace pour le complexer. Elle remarqua à l'issue des 12 heures d'expérience que de petites bulles s'étaient formées dans la cellule fermée. Peu après, elle se rendit compte que la présence du ligand n'était pas nécessaire pour observer la formation de bulles et poursuivit ses expériences sur une solution acidifiée de CeCl₃. Aucune bulle ne se forma lorsqu'elle plaça simplement la solution dans le spectromètre sans le mettre en marche. M^{lle} Z utilisa ensuite un petit flacon en quartz dans lequel elle plongea une électrode sélective pour les ions chlorure et de laquelle elle pouvait également prélever régulièrement des échantillons destinés à des mesures spectrophotométriques. Elle calibra l'électrode sélective pour les ions chlorure en employant deux solutions de NaCl distinctes, et obtint les résultats suivants :

C _{NaCl} (mol·dm ⁻³)	E (mV)
0,1000	26,9
1,000	-32,2

- a) Donnez une formule permettant de calculer la concentration en ions chlorure d'un échantillon inconnu, à partir d'une mesure du potentiel d'électrode (E).

[Cl⁻] =

M^{lle} Z détermina également le coefficient d'extinction molaire du Ce³⁺ ($\epsilon = 35,2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) à 295 nm et, par précaution, celui du Ce⁴⁺ ($\epsilon = 3967 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

- b) Donnez une formule pour calculer la concentration en Ce³⁺ à partir de la valeur de l'absorbance à 295 nm (A) mesurée dans une solution contenant CeCl₃ (longueur du trajet optique de la cuve : 1,000 cm).

[Ce³⁺] =

M^{lle} Z prépara une solution qui contenait CeCl₃ à 0,0100 mol·L⁻¹ et HCl à 0,1050 mol·L⁻¹, et commença son expérience en allumant une lampe de quartz. HCl n'absorbe pas à 295 nm.

- c) Quelles sont les valeurs initiales attendues de l'absorbance et du potentiel mesuré ?

A_{295nm} =

E =

Nom :

Code : SUI-

Avant l'expérience quantitative, M^{lle} Z transféra le gaz formé dans une solution de méthyl orange (indicateur acide-base et redox) précautionneusement neutralisée. Bien qu'elle ait repéré un barbotage dans la solution, la coloration n'a pas été modifiée et n'a pas changé même après un jour.

- d) Donnez la formule de deux gaz, contenant les éléments présents dans l'échantillon irradié, dont la formation est exclue par les résultats de cette expérience.

Au cours de son expérience quantitative, elle enregistra les valeurs de l'absorbance et du potentiel d'électrode de façon régulière. L'incertitude sur les mesures spectrophotométriques est $\pm 0,002$ et la précision des mesures de potentiel est de $\pm 0,3$ mV.

Temps (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) Evaluez la vitesse d'évolution des concentrations en Ce^{3+} , Cl^- et H^+ .

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

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

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

Le jour suivant, M^{lle} Z mit en œuvre un rayon intense de lumière monochromatique (254 nm) d'une intensité de 0,0500 W. Elle permit à la lumière de traverser un photoréacteur en quartz de 5 cm de long, rempli par la même solution acide de CeCl_3 qu'elle avait déjà utilisée auparavant. Elle mesura le coefficient d'absorption molaire de Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) à 254 nm.

- f) Quel est le pourcentage de lumière absorbé dans ce montage expérimental ?

Le matériel dont elle disposait lui permit d'abord de faire passer le gaz à travers un tube dessiccant, qui permit d'éliminer toute trace de vapeur d'eau, puis de le transférer dans une cavité close dont le volume était de 68 mL. La cavité était munie d'un manomètre de haute précision et d'un système d'allumage. Dans un premier temps, elle remplit la cavité avec de l'argon sec pour atteindre une pression de 102'165 Pa, puis elle alluma la lampe. En 18,00 h, la pression atteint 114'075 Pa. La température du montage était de 22,0 °C.

Nom :

Code : SUI-

g) Évaluez la quantité de gaz recueillie dans la cavité.

n_{gaz} :

A ce moment, M^{lle} Z éteignit la lampe et appuya sur le bouton d'allumage. Une fois que la température de la cavité fut revenue à la température initiale, la pression finale était de 104'740 Pa.

Proposez une(des) formule(s) pour le(les) gaz formé(s) et recueilli(s), et donnez l'équation équilibrée de la réaction chimique qui se déroule sous irradiation.

Gaz :

Réaction :

h) Quelle serait la pression finale après allumage si la cavité avait été remplie durant les 24 h précédant l'allumage ?

$p =$

i) Évaluez le rendement quantique pour la formation du produit dans la solution contenant le Ce(III).

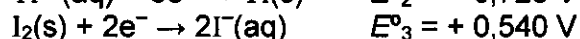
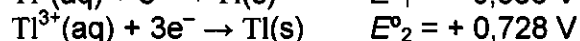
Rendement quantique :

Problème 9**6 % du total**

9a	9b	9c	9d	Problème 9
12	21	15	9	57

Le thallium peut se trouver sous deux formes d'oxydation différents : Tl^+ et Tl^{3+} .
Les ions iodure peuvent participer à la formation d'ions triiodure (I_3^-) en solution aqueuse.

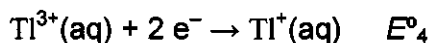
On donne les potentiels redox standard relatifs à quelques réactions importantes :



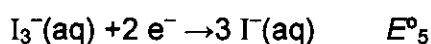
Pour la réaction $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$, la constante d'équilibre est $K_1 = 0,459$.

Tout au long du problème, on prendra $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

a) Calculez le potentiel redox pour les réactions suivantes :



$E^\circ_4 =$



$E^\circ_5 =$

b) Donnez les formules empiriques de tous les composés neutres théoriquement possibles qui contiennent un ion thallium et un certain nombre d'ion(s) iodure et/ou d'ions triiodure comme anion(s).

Une des formules empiriques peut rendre compte de deux composés différents.
Laquelle ?

Nom :

Code : SUI-

A partir des potentiels redox standard, identifiez lequel des deux isomères mentionnés ci-dessus est celui qui est stable dans les conditions standard. Ecrivez la réaction chimique d'isomérisation de l'autre isomère de l'iodure de thallium.

Le plus stable :

Isomérisation :

La formation d'un complexe peut déplacer cet équilibre. La constante de formation globale du complexe pour la réaction $Tl^{3+} + 4I^{-} \rightarrow TlI_4^{-}$ est $\beta_4 = 10^{35,7}$.

- c) Ecrivez la réaction qui se déroule quand une solution de l'isomère le plus stable de l'iodure de thallium est traité avec un excès de KI. Calculez la constante d'équilibre pour cette réaction.

Réaction :

K_2 :

Si la solution de l'isomère le plus stable est traitée avec un réactif fortement basique, on peut observer la précipitation d'une substance noire. Après que l'eau présente dans le précipité a été retirée, le résidu contient 89,5 % (en masse) de thallium.

- d) Quelle est la formule empirique de ce composé ? Donnez le détail de vos calculs. Ecrivez l'équation équilibrée de sa formation.

Nom :

Code : SUI-

Formule :

Équation :