

40. Mezinárodní
chemická olympiáda

Teoretické úlohy

17. července 2008
Budapešť, Maďarsko

Pokyny

- Napište své jméno a kód na každý list.
- Na vyřešení úloh máte 5 hodin. Začněte řešit, až bude vydán pokyn START.
- Používejte pouze propisku a kalkulačku, kterou jste dostali.
- Všechny výsledky a výpočty musí být napsány do odpovídajících polí odpovědních listů. Cokoliv napsané jinde nebude bráno v úvahu. Pro vlastní poznámky používejte opačnou stranu odpovědních listů.
- Pro objasnění vašeho postupu řešení napište příslušné výpočty do odpovídajících polí. Pouhé uvedení správného konečného výsledku nebude bodováno.
- Po skončení testu vložte odpovědní listy do připravené obálky. Obálku nezalepujte.
- Musíte skončit bezprostředně po pokynu STOP. Pokud překročíte daný čas o 3 minuty, vaše práce nebude uznána.
- Neopouštějte své místo, dokud nedostanete pokyn od organizátorů.
- Tento test obsahuje 26 stran.
- Na požádání je k dispozici oficiální anglická verze.

Konstanty a vztahy

Avogadrova konstanta:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Stavová rovnice ideálního plynu:

$$pV = nRT$$

Univerzální plynová konstanta:

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Gibbsova energie:

$$G = H - TS$$

Faradayova konstanta:

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

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

Planckova konstanta:

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Nernstova rovnice:

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

Rychlost světla:

$$c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Energie fotonu:

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

Nula Celsiovy stupnice:

$$273,15 \text{ K}$$

Lambertův-Beerův zákon:

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

Při výpočtech rovnovážných konstant jsou všechny koncentrace vztaženy ke standardní koncentraci 1 mol/dm^3 . Při všech výpočtech předpokládejte ideální chování plynů.

Periodická tabulka s relativními atomovými hmotnostmi

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 -	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 -

Úloha 1

6% z celkového počtu bodů

1a	1b	1c	1d	Úloha 1
4	2	8	8	22

Nálepka na láhvi, která obsahuje zředěný vodný roztok nějaké kyseliny, se zničila. Bylo možné přečíst pouze koncentraci. Pomocí pH-metru bylo zjištěno, že koncentrace vodíkových iontů v roztoku je právě rovna hodnotě koncentrace uvedené na nálepce.

- a) Uvedte vzorce čtyř kyselin, které by mohly být přítomny v roztoku, pokud platí, že po desetinásobném zředění roztoku se pH změní právě o jednotku.

--	--	--	--

- b) Mohl by onen roztok obsahovat zředěnou kyselinu sírovou?

Kyselina sírová: $pK_{a2} = 1,99$

Ano Ne

Pokud ano, ukážte v rámečku výpočet pH (nebo pH alespoň odhadněte).

pH:

Jméno:

Kód: CZE-

c) Mohl by onen roztok obsahovat zředěnou kyselinu octovou?

Kyselina octová: $pK_a = 4,76$

Ano Ne

Pokud ano, ukážete v rámečku výpočet pH (nebo pH alespoň odhadněte).

pH:

Jméno:

Kód: CZE-

- d) Mohl by onen roztok obsahovat zředěnou EDTA (kyselinu ethylendiamintetraoctovou)? Můžete použít rozumná zanedbání.

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

Ano Ne

Pokud ano, ukážte v rámečku výpočet koncentrace.

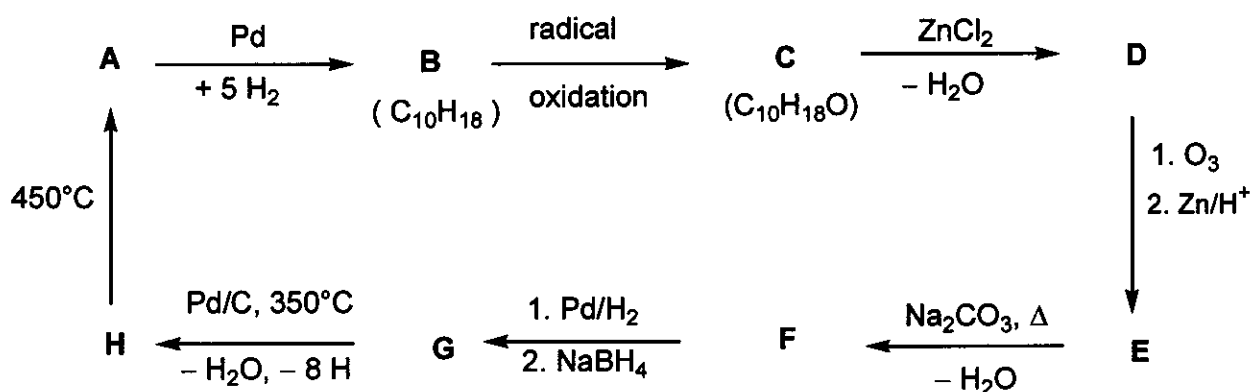
CEDTA:

Úloha 2

7% z celkového počtu bodů

Úloha 2
18

Na základě informací uvedených v následujícím reakčním schématu, určete strukturu sloučenin **A-H** (stereochemii neuvažujte):



radical oxidation = radikálová oxidace

Poznámky:

- **A** je dobře známý aromatický uhlovodík.
- Roztok **C** v hexanu reaguje se sodíkem (lze pozorovat vývoj plynu), avšak **C** nereaguje s kyselinou chromovou.
- ^{13}C NMR spektroskopie ukázala, že **D** a **E** obsahují pouze dva druhy CH_2 skupin.
- Pokud zahříváme roztok **E** s uhlíčanem sodným, vzniká nejprve nestabilní meziprodukt, jehož dehydratací vzniká **F**.

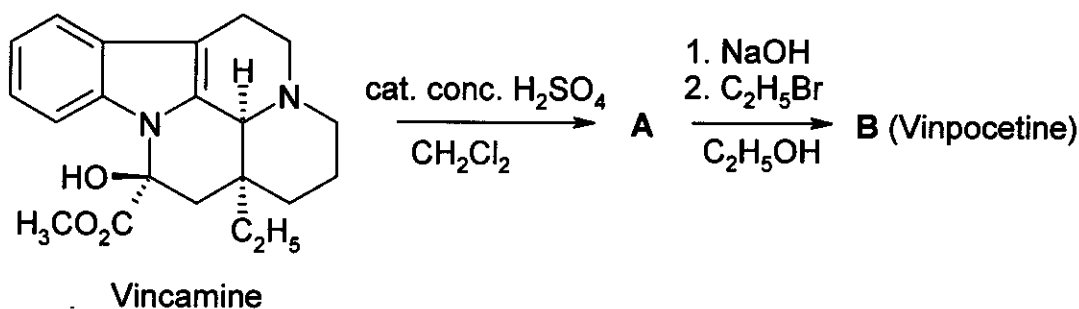
A	B	C	D
H	G	F	E

Úloha 3

6% z celkového počtu bodů

3a	3b	3c	Úloha 3
4	8	2	14

Vinpocetin (Cavinton®, Calan®) je jedním z nejlépe prodávaných léčiv vyvinutých v Maďarsku. Jeho příprava vychází z neutrálního prekurzoru (+)-vincaminu ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), který se izoluje z vinné révy, *Vinca minor*. Přeměna (+)-vincaminu na vinpocetin probíhá ve dvou stupních:



cat. conc. H_2SO_4 = katal. konc. H_2SO_4

Všechny sloučeniny (A až F) jsou čisté enantiomery.

- Elementární složení A: C 74,97%, H 7,19%, N 8,33%, O 9,55%.
- B má 3 další stereoizomery.

a) Navrhněte strukturu intermediátu A a vinpocetinu (B).

A	B
---	---

Studium metabolismu každého léčiva je důležitou součástí jeho charakterizace.

Existují 4 hlavní metabolity, které se tvoří z vinpocetinu (B): C a D vznikají hydrolytickou nebo hydratační reakcí, zatímco E a F jsou produkty oxidace.

Poznámky:

- Kyselost metabolitů se snižuje v pořadí $C \gg E \gg D$.
F neobsahuje žádný kyselý vodík.
- C i E tvoří další 3 stereoizomery, zatímco D i F tvoří 7 dalších stereoizomerů.
- F je pentacyklický zwitterion (obojetný ion) a má stejné elementární složení jako E:
C 72,11%, H 7,15%, N 7,64%, O 13,10%.
- E vzniká z B po ataku v elektrofilní (elektronově bohaté) části molekuly.
- Přeměna B na D je regioselektivní i stereoselektivní.

b) Pro každý z metabolitů C, D, E a F navrhnete jednu *možnou* strukturu!

C	D
E	F

c) Nakreslete rezonanční strukturu B, která vysvětluje regioselektivní vznik D a je z ní patrné, že nevzniká druhý regioizomer.

--

Úloha 4

6% z celkového počtu bodů

4a	4b	4c	4d	4e	Úloha 4
6	2	6	8	6	28

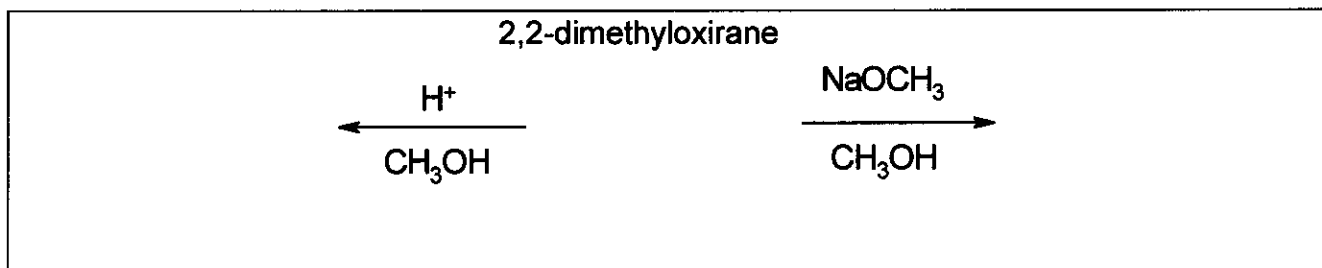
Otevření oxiranového kruhu je jednou z hlavních reakčních cest epoxidů. Může probíhat různými způsoby.

Pokud je reakce kyselě katalyzovaná, probíhá přes kationtové meziprodukty (typu karbeniových iontů). Způsob štěpení kruhu substituovaných derivátů (tedy která vazba C-O je rozštěpena) závisí na stabilitě meziprojektu obsahujícího karbeniový iont. Čím více je karbeniový iont stabilní, tím větší je pravděpodobnost jeho vzniku. Avšak samostatný planární karbeniový iont vzniká pouze, pokud je tento ion terciární, benzylový nebo allylový.

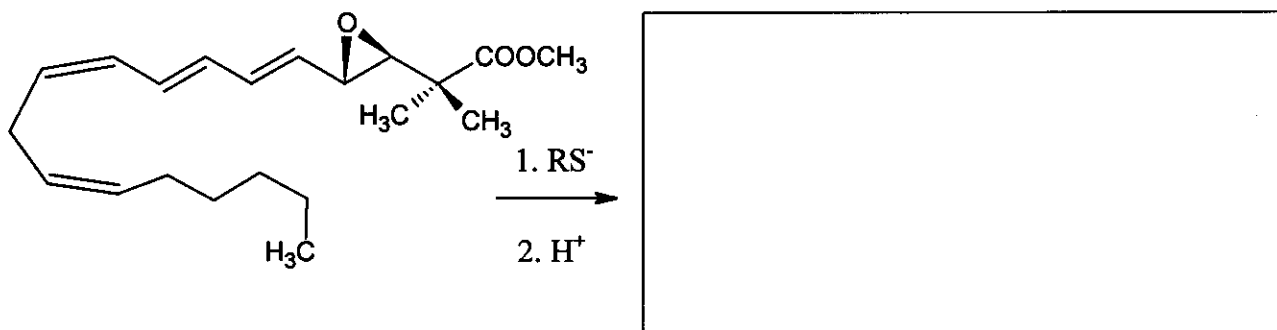
Pokud je reakce bazicky katalyzovaná, je přednostně štěpena stericky méně bráněná vazba C-O.

Během řešení úlohy uvažujte důsledně stereochemii. Pro vyjádření stereochemie používejte pouze symboly vazeb \blacktriangleleft \cdots a --- a nic dalšího, pokud to není nezbytné.

- a) Nakreslete strukturu reaktantu a převažujícího produktu vznikajícího z 2,2-dimethyloxiranu (1,2-epoxy-2-methylpropanu) reakcí s methanolem za nízké teploty a katalýzy
- kyselinou sírovou
 - NaOCH_3 .



- b) Nakreslete strukturu převažujícího produktu vznikajícího otevřením epoxidového kruhu následujícího leukotrienu pomocí thiolátu (RS^-).



Pro přeměnu alkyloxiranů mohou být použity různé porézní **kyselé** hlinítokřemičitany. Bylo pozorováno, že kromě otevření kruhu, je hlavní reakční cestou cyklická dimerizace poskytující deriváty 1,4-dioxanu (šestičlenné nasycené kruhy obsahující dva atomy kyslíku v pozicích 1 a 4).

- c) **Nakreslete** strukturu/struktury nejpravděpodobnějšího derivátu/derivátů 1,4-dioxanu, vznikajícího z (*S*)-2-methyloxiranu ((*S*)-1,2-epoxypropanu). **Uveďte** též strukturu reaktantu.

(*S*)-2-methyloxiran

produkt

- d) **Nakreslete** strukturu/struktury substituovaného/substituovaných 1,4-dioxanu/1,4-dioxanů, pokud je reaktantem epoxid (*R*)-1,2-epoxy-2-methylbutan ((*R*)-2-ethyl-2-methyloxiran). **Uveďte** též strukturu reaktantu.

(*R*)-1,2-epoxy-2-methylbutan:

- e) **Nakreslete** strukturu/struktury derivátu/derivátů 1,4-dioxanu, pokud reakce vychází z racemického 1,2-epoxy-2-methylbutan (2-ethyl-2-methyloxiranu).

Úloha 5

7% z celkového počtu bodů

5a	5b	Úloha 5
67	33	100

A a **B** jsou bílé krystalické látky. Obě jsou dobře rozpustné ve vodě a mohou být mírně zahřáty (do 200 °C) aniž by se rozložily, avšak obě se rozkládají při vyšších teplotách. Pokud vodný roztok obsahující 20,00 g látky **A** (který je mírně bazický, pH ≈ 8,5 - 9) přidáme k vodnému roztoku obsahujícímu 11,52 g látky **B** (který je mírně kyselý, pH ≈ 4,5 - 5), vytvoří se bílá sraženina **C**, která po filtraci, promytí a vysušení váží 20,35 g. Filtrát je neutrální a poskytuje hnědé zabarvení reakcí s okyseleným roztokem KI. Považením se filtrát odpaří, aniž by zanechal jakýkoliv zbytek.

Bílou tuhou látku **D** lze připravit zahřátím **A** za nepřítomnosti vzduchu. Exotermická reakce **D** s vodou poskytuje bezbarvý roztok. V tomto roztoku, pokud jej uchovááme v otevřené nádobě, se pomalu tvoří bílá sraženina **E** společně s vodou. Při delším skladování na vzduchu při pokojové teplotě se pevná látka **D** přemění také na **E**. Nicméně, zahřívání **D** na vzduchu při 500 °C poskytuje jinou bílou látku **F**, která je špatně rozpustná ve vodě a její hmotnost představuje pouze 85,8% z hmotnosti **E**, která by se vytvořila ze stejného množství **D**. Reakcí **F** s okyseleným roztokem KI vzniká hnědý roztok.

E lze přeměnit zpět na **D** pouze žháním při teplotě vyšší než 1400 °C. Reakce **B** s **D** ve vodě poskytuje sraženinu **C**, jejíž vznik je doprovázen vznikem charakteristického zápachu.

a) Napište vzorce sloučenin **A** - **F**

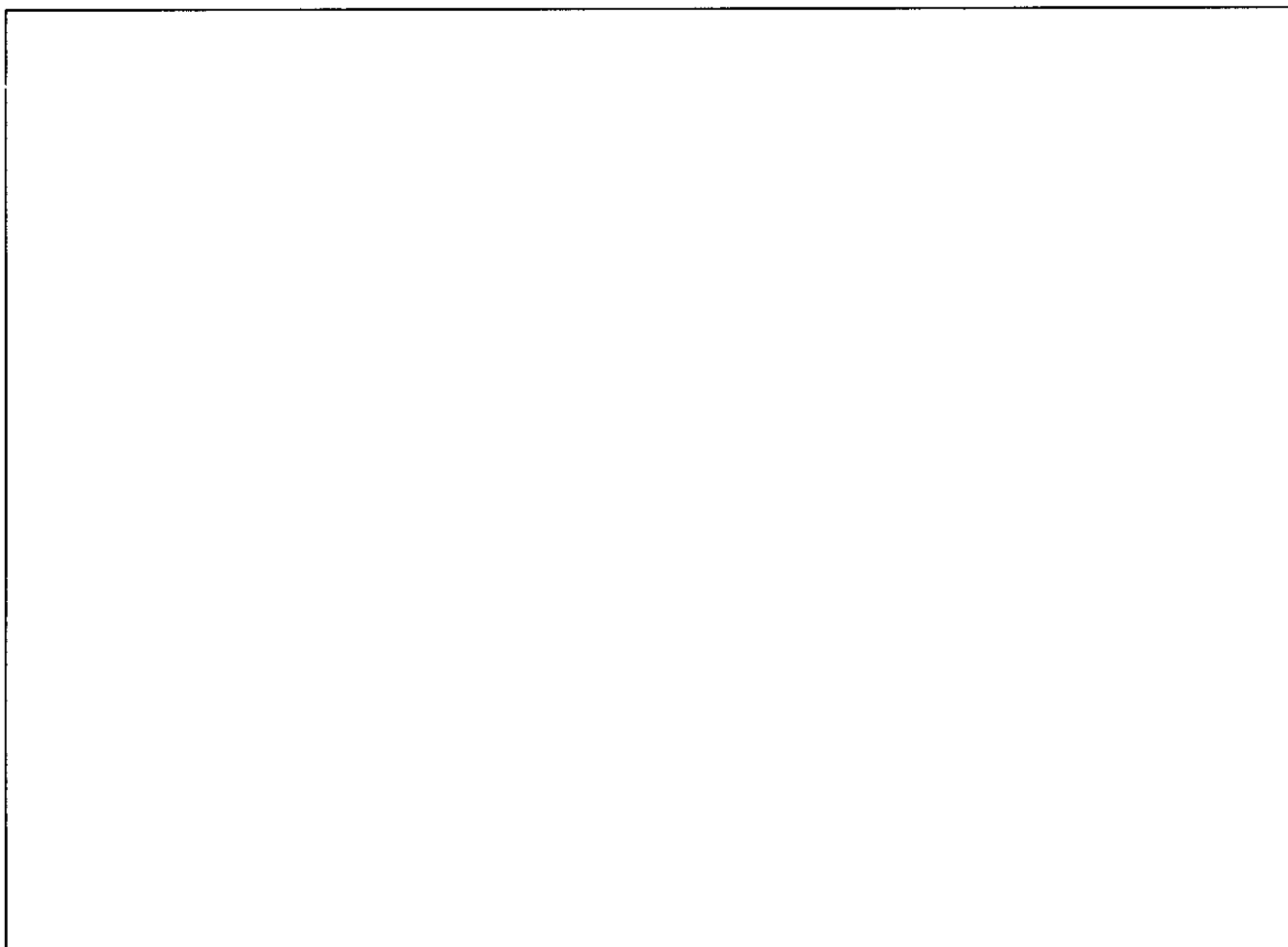
A	B	C
D	E	F

b) Napište vyčíslené rovnice pro všechny zmíněné reakce. (Nemusíte uvádět rovnici tepelného rozkladu **B**.)

Rovnice:

Jméno:

Kód: CZE-



Úloha 6

7% z celkového počtu bodů

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

Při zavádění chlóru do vody, která má teplotu blízkou svému bodu tání, vzniká jemná nazelenalá sraženina. Podobné sraženiny vznikají i s jinými plyny jako je methan a vzácné plyny. Tyto materiály jsou zajímavé, neboť se v přírodě vyskytují velká množství tzv. hydrátů methanu (množstevně srovnatelné s ostatními zásobami zemního plynu).

Všechny tyto sraženiny mají podobné struktury. Molekuly vody, která je těsně nad bodem tání, tvoří síť vodíkových vazeb. Molekuly plynu stabilizují tuto strukturu tak, že vyplňují spíše větší dutiny ve struktuře vody za vzniku klatrátů.

Krystaly klatrátů chlóru a methanu mají stejnou strukturu tvořenou především dvanáctistěny složenými z 20 molekul vody. Elementární buňka krystalu má tělesně centrované kubické uspořádání sestavené z těchto dvanáctistěnů. Jednotlivé dvanáctistěny, které lze považovat za téměř kulovité objekty, jsou propojeny pomocí dalších molekul vody umístěných na stěnách elementární buňky. Na každé této stěně jsou přítomny dvě molekuly vody. Délka hrany elementární buňky je 1,182 nm.

V této struktuře lze najít dva typy dutin. Prvním z nich je vnitřní prostor dvanáctistěny (A). Tyto dutiny jsou však o něco menší než druhý typ dutin (B), kterých připadá 6 na každou elementární buňku.

a) Kolik dutin typu A lze nalézt v jedné elementární buňce?

b) Kolik molekul vody připadá na jednu elementární buňku?

c) Pokud všechny dutiny obsahují molekulu plynu, jaký je poměr mezi počtem molekul vody a počtem molekul plynu?

d) Hydrát methanu se strukturou popsanou v bodě c) se tvoří při teplotách mezi 0-10 °C. Jaká je hustota klatrátu?

Jméno:

Kód: CZE-

Hustota:

- e) Hustota hydrátu chlóru je $1,26 \text{ g/cm}^3$. Jaký je poměr mezi počtem molekul vody a počtem molekul plynu v krystalu?

Poměr:

Které dutiny budou pravděpodobně vyplněny v perfektním krystalu hydrátu chlóru?
Zatrhněte jedno či více políček.

Některé A

Některé B

Všechny A

Všechny B

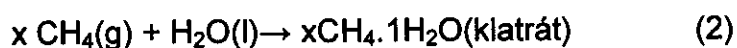
Pokud jsou atomy vázány kovalentně, je jejich vzdálenost určena kovalentními poloměry. V případě, že atomy nejsou vázány kovalentně, jsou jejich vzdálenosti určeny nevazebnými nebo van der Waalsovými poloměry (model tuhých koulí).

Atom	Kovalentní poloměr (pm)	Nevazebný poloměr (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

- f) S použitím kovalentních a nevazebných poloměrů výše uvedených atomů určete spodní a horní hranice průměrného poloměru dutin pro oba plyny. Ukažte vaši úvahu.

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

Uvažujme následující procesy



- g) Jaká jsou znaménka následujících molárních veličin příslušejících těmto reakcím v daném směru při teplotě 4 °C? Zapište pomocí symbolů –, 0 nebo +.

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

Úloha 7

8% z celkového počtu bodů

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

Dithionan ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) je poměrně inertní anorganický ion. Připravuje se zaváděním oxidu siřičitého do ledové vody, do které je přidáván po malých dávkách oxid mangančitý. Za těchto podmínek vzniká dithionan a síran.

a) Napište vyčíslené chemické rovnice těchto dvou reakcí.

Po ukončení reakce je do směsi přidáván $\text{Ba}(\text{OH})_2$, dokud nedojde k vysrážení všech síranových iontů. Poté je přidán Na_2CO_3 .

b) Napište vyčíslenou chemickou rovnici pro reakci, která proběhne po přidavku Na_2CO_3 .

Dithionan sodný je poté vykrystalován odpařením části rozpouštědla. Krystaly se dobře rozpouštějí ve vodě a netvoří sraženinu s roztokem BaCl_2 . Pokud je pevný dithionan zahříván při $130\text{ }^\circ\text{C}$, dojde k úbytku hmotnosti o 14,88 %. Vzniklý bílý prášek je rozpustný ve vodě a netvoří sraženinu s roztokem BaCl_2 .

Pokud původní krystaly zahříváme několik hodin při $300\text{ }^\circ\text{C}$, dojde k úbytku hmotnosti o 41,34 %. Vzniklý bílý prášek je rozpustný ve vodě a poskytuje sraženinu s roztokem BaCl_2 .

c) Uveďte složení připravených krystalů a napište vyčíslené rovnice pro oba procesy, které probíhají při zahřívání.

Vzorec:

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

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

Ačkoliv je z termodynamického hlediska dithionan výborným redukčním činidlem, při pokojové teplotě s oxidačními činidly nereaguje. Při teplotě 75 °C však může být oxidován v kyselých roztocích. Byla provedena série kinetických experimentů s brómem jakožto oxidačním činidlem.

d) Napište vyčíslenou chemickou rovnici pro reakci brómu s dithionanovým iontem.

Počáteční rychlosti (v_0) reakce byly určeny v sérii experimentů při 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) Určete řád reakce vzhledem k Br_2 , H^+ a $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$. Podle experimentálních dat napište rychlostní rovnici reakce a uveďte hodnotu a jednotku rychlostní konstanty.

Řád reakce vzhledem k Br_2 :

k H^+ :

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

Rychlostní rovnice dle experimentu:

k:

Chlór, bromičnan, peroxid vodíku a dichroman byly použity v podobných experimentech jako oxidační činidla při 75 °C. Rychlostní rovnice pro všechny tyto reakce jsou analogické jako pro reakci s brómem. Jednotky všech rychlostních konstant jsou stejné a jejich hodnoty jsou $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), a $2,54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Experimenty byly provedeny také s okyseleným roztokem dithionanu sodného bez jakéhokoliv oxidačního činidla. Při sledování průběhu reakcí UV spektroskopii byl pozorován pomalý vznik nového absorpčního pásu při 275 nm. Ačkoliv je hydrogensíran detekovatelným produktem reakce, neabsorbuje světlo při vlnových délkách nad 200 nm.

- f) Uvedte vzorec látky zodpovědné za vznik nového absorpčního pásu a napište vyčíslenou chemickou rovnici reakce probíhající v nepřítomnosti oxidačních činidel.

Látka:

Reakce:

V dalším experimentu byla sledována absorbance při 275 nm s počátečními koncentracemi: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/dm}^3$ a teplotě 75 °C. Byla změřena křivka odpovídající kinetice pseudo-prvního řádu s poločasem 10 hodin a 45 minut.

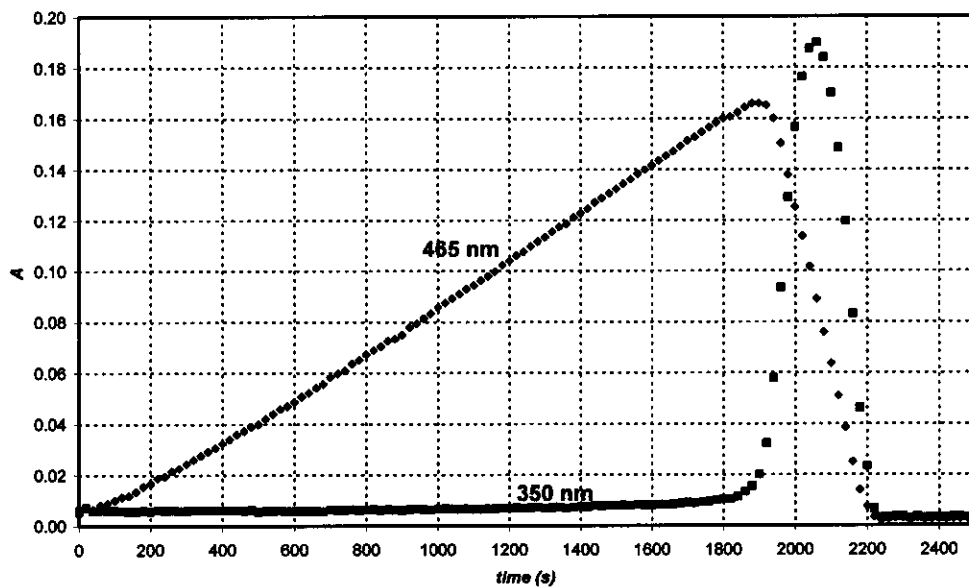
- g) Vypočítejte rychlostní konstantu této reakce.

k:

Navrhnete chemickou reakci, která je určujícím krokem pro rychlost reakce probíhající v přítomnosti oxidačního činidla.

Rychlost určující krok:

Pro oxidaci dithionanu byl použit jodistan (přítomný ve vodném roztoku jako H_4IO_6^-). Při 75 °C byly naměřeny dvě kinetické křivky odpovídající dvěma vlnovým délkám (viz graf). Počáteční koncentrace: $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol/dm}^3$. Při 465 nm absorbuje pouze I_2 a jeho molární absorpční koeficient je $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Při 350 nm absorbuje pouze I_3^- a jeho molární absorpční koeficient je $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Délka optické dráhy byla 0,874 cm.



h) Napište vyčíslené chemické rovnice reakcí, které přísluší oblastem grafu, kde absorbance při 465 nm roste, a kde tato absorbance při 465 nm klesá.

Vzrůst:

Pokles:

Vypočítejte čas, ve kterém dosáhne absorbance kinetické křivky při 465 nm maxima.

t_{\max} :

Určete poměr směrnic rostoucí části a klesající části kinetické křivky změřené při 465 nm.

Poměr směrnic:

Úloha 8

7% z celkového počtu bodů

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

Slečinka Z je brilantní studentkou. Dostala za úkol změřit komplexaci trojmocných iontů všech lanthanoidů s nově navrženými ligandy. Jednoho dne se rozhodla sledovat UV-vis absorpci Ce^{3+} s poměrně špatně komplexujícím ligandem. Užasla nad vývojem malých bublinek, které se tvořily v uzavřené cele ke konci 12ti-hodinového experimentu. Rychle zjistila, že přítomnost ligandu není pro tvorbu bublinek nezbytná, a proto se rozhodla pokračovat dále pouze s okyseleným roztokem CeCl_3 . Bublínky nikdy nezvnikaly, pokud byl roztok uchovávan v vypnutém spektrofotometru.

V dalším experimentu slečinka Z použila malou křemennou nádobku, do které ponořila chloridovou iontově selektivní elektrodu a ze které mohla také pravidelně odebírat vzorky pro spektrofotometrická měření. Elektrodu zkalibrovala dvěma různými roztoky NaCl, čímž obdržela následující výsledky:

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

- a) Napište vztah pro výpočet koncentrace chloridových iontů v neznámém vzorku ze změřeného potenciálu (E) elektrody.

[Cl⁻] =

Slečinka Z změřila též molární absorpční koeficient pro Ce^{3+} ($\varepsilon = 35,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) při 295 nm a pro jistotu také pro Ce^{4+} ($\varepsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- b) Napište vztah pro výpočet koncentrace Ce^{3+} z absorbance roztoku CeCl_3 změřené při 295 nm (A) (délka optické dráhy kvety: 1,000 cm).

[Ce³⁺] =

Slečinka Z si připravila roztok obsahující 0,0100 mol/dm³ CeCl_3 a 0,1050 mol/dm³ HCl. Zahájila experiment zapnutím výbojky s křemenným okénkem. HCl neabsorbuje při 295 nm.

- c) Jaká byla očekávaná počáteční absorbance a jaký potenciál elektrody?

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

$E =$

Než se slečinka Z pustila do kvantitativního experimentu, nechala probublávat vznikající plyn přesně neutrálním roztokem methylované (acidobazický i redoxní indikátor). Ačkoliv zřetelně pozorovala, že plyn probublává roztokem, barva roztoku se nezměnila ani po celodenním bublání.

- d) Napište vzorce dvou plynů složených z chemických prvků přítomných v ozařovaném roztoku, které na základě popsaných pozorování nemohou vznikat.

Když prováděla kvantitativní experimenty, zaznamenávala pravidelně hodnoty absorbance a potenciálu. Neurčitost spektrofotometrického měření je $\pm 0,002$ a přesnost odečtu potenciálu je $\pm 0,3$ mV.

čas (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) Odhadněte průměrnou rychlost změny koncentrace Ce^{3+} , Cl^- , and H^+ .

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

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

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

Následujícího dne použila slečinka Z intenzivní monochromatický světelný paprsek (254 nm) o intenzitě 0,0500 W. Vrhla toto světlo na křemenný fotoreaktor o délce 5 cm naplněný stejným okyseleným roztokem CeCl_3 , který už použila předtím. Změřila molární absorpční koeficient pro Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) při 254 nm.

- f) Jaké množství světla (v %) bylo pohlceno při tomto experimentálním uspořádání?

Aparatura jí umožnila prohánět plyn nejprve sušící trubičkou, která odstranila zbytky vodní páry a zavádět jej poté do uzavřené komůrky o objemu 68 cm^3 . Komůrka byla vybavena přesným manometrem a žhavicím drátkem pro spalování. Nejprve naplnila komůrku suchým argonem o tlaku 102165 Pa a poté zapnula lampu. Za 18,00 hodin dosáhl tlak v komůrce 114075 Pa. Teplota aparatury byla $22,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

g) Vypočítejte množství plynu najímaného v komůrce.

n_{plyn} :

V tomto bodě experimentu slečinka Z zhasla světlo a zapnula žhavicí drátek. Když po chvíli ochladila komůrku na počáteční teplotu, konečný tlak dosáhl hodnoty 104740 Pa.

Navrhňte vzorec/vzorci plynu/plynů, které se tvoří v roztoku a jsou sbírány v komůrce. Napište vyčíslenou chemickou rovnici pro původní reakci probíhající při ozařování.

Plyn/plyny:

Reakce:

h) Jaký by byl konečný tlak po spálení, pokud by byla komůrka plněna po dobu 24 hodin před zapálením?

$p =$

i) Vypočítejte kvantový výtěžek tvorby produktu v roztoku Ce^{3+} .

Kvantový výtěžek:

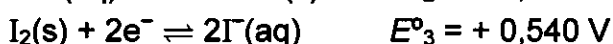
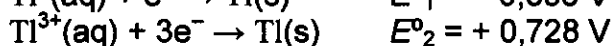
Úloha 9

6% z celkového počtu bodů

9a	9b	9c	9d	Úloha 9
12	21	15	9	57

Thalium vystupuje ve dvou oxidačních stavech: Tl^+ a Tl^{3+} . Jodidové ionty reagují ve vodných roztocích s jódem za vzniku trijodidových aniontů (I_3^-).

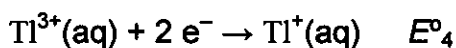
Standardní redoxní potenciály příslušných reakcí jsou:



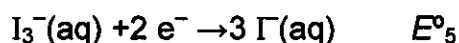
Rovnovážná konstanta reakce $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$: $K_1 = 0,459$.

Uvažujte při řešení teplotu $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

a) Vypočítejte redoxní potenciál pro následující reakce:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Napište empirické vzorce všech teoreticky možných neutrálních sloučenin, které obsahují jeden ion thalia a libovolný počet jodidových a/nebo trijodidových iontů jakožto aniontů.

Jeden z těchto empirických vzorců může příslušet dvěma různým sloučeninám. Kterým?

- c) Na základě standardních redoxních potenciálů napište a vysvětlete, který ze dvou izomerů zmíněných ad a) bude stabilní za standardních podmínek? Napište chemickou reakci pro izomerizaci druhého z těchto izomerů.

Více stabilní:

Izomerizace:

Tvorba komplexu může posunout tuto rovnováhu. Celková konstanta komplexace pro komplex $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ je $\beta_4 = 10^{35,7}$

- d) Napište chemickou rovnici reakce, která probíhá, pokud přidáme nadbytek KI k roztoku stabilnějšího izomeru jodidu thalia. Vypočítejte rovnovážnou konstantu této reakce.

Reakce:

K_2 :

Pokud působíme na roztok stabilnějšího izomeru silně bazickým činidlem, dochází k vysrážení černé látky. Po vysušení sraženiny bylo zjištěno, že obsahuje 89,5 % hm. thalia.

- e) Jaký je empirický vzorec této sraženiny? Doložte výpočtem. Napište vyčíslenou chemickou rovnici jejího vzniku.

Jméno:

Kód: CZE-

Vzorec:

Rovnice: