

40th International
Chemistry Olympiad

Probleme Teoretice

17 July 2008
Budapest, Hungary

Instrucțiuni

- Scrie numele și codul tău pe fiecare pagină.
- Ai la dispoziție 5 ore pentru rezolvarea problemelor. Vei începe numai când se dă comanda START.
- Folosește numai pixul și calculatorul permise.
- Toate rezultatele trebuie să le scrii în căsuța corespunzătoare. Ceea ce vei scrie în altă parte nu va fi punctat. Folosește verso-ul foilor dacă ai nevoie de ciorne.
- Scrie calculele relevante în căsuțele corespunzătoare când se cere. Dacă vei da numai rezultatul final, chiar dacă este corect, nu vei primi niciun punct.
- Când ai terminat proba, trebuie să pui foile în plicul primit. Nu lipi plicul.
- Trebuie să te oprești imediat ce auzi comanda STOP. O întârziere de 3 minute va conduce la anularea examenului.
- Nu te ridica de pe scaun până când nu îți permite supraveghetorul.
- Această probă conține 26 de pagini.
- La cerere ți se poate da versiunea oficială în limba engleză numai pentru clarificări.

Constante și formule

Constanta lui Avogadro:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Ecuatia gazului ideal:	$pV = nRT$
Constanta gazelor:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Energia Gibbs:	$G = H - TS$
Constanta Faraday:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
Constanta Planck:	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Ecuatia Nernst:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$
Viteza luminii:	$c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Energia fotonului:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Zero grade în scara Celsius:	273,15 K	Legea Lambert-Beer:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$

În calculele constantelor de echilibru, toate concentrațiile sunt standard de 1 mol/dm^3 . Consideră toate gazele ca fiind ideale.

Tabelul Periodic cu mase atomice relative

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 -

Nume:

Cod: ROU-

Problema 1

6% din total

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

Eticheta unei sticle care conține o soluție apoasă diluată a unui acid s-a deteriorat. Pe etichetă se poate citi numai concentrația acesteia. Prin utilizarea unui pH-metru avut la îndemână, o măsurătoare rapidă indică o concentrație a ionilor de hidrogen egală cu valoarea concentrației scrise pe etichetă.

- a) Scriveți formulele a patru acizi care ar putea fi în soluție, dacă pH-ul se schimbă cu o unitate prin diluția de zece ori a soluției inițiale.

--	--	--	--

- b) Ar putea fi posibil ca soluția diluată să fie de acid sulfuric?

acid sulfuric: $pK_{a2} = 1,99$

Da Nu

Dacă răspunsul este Da, calculează pH-ul (sau măcar estimează-l) și arată mai jos calculele tale.

pH:

Nume:

Cod: ROU-

c) Ar putea fi posibil ca soluția diluată să fie de acid acetic?

acid acetic: $pK_a = 4,76$

Da Nu

Dacă răspunsul este Da, calculează pH-ul (sau măcar estimează-l) și arată mai jos calculele tale.

pH:

Nume:

Cod: ROU-

d) Ar putea fi posibil ca soluția diluată să fie de EDTA (acid etilendiaminotetraacetic)?

Poți să faci calculele cu aproximații rezonabile.

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

Da Nu

Dacă răspunsul este Da, calculează concentrația.

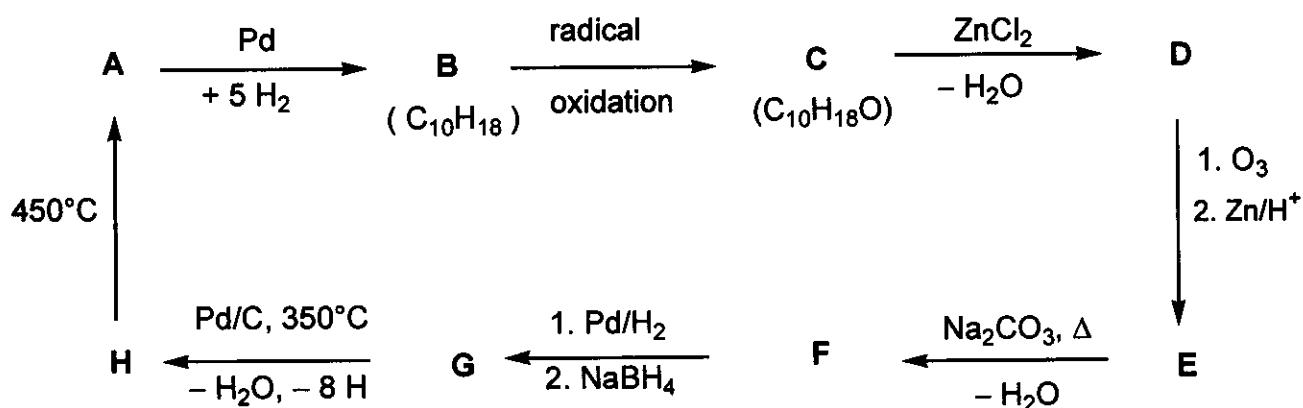
CEDTA:

Problema 2

7% din total

Task 2
18

Determină structurile compușilor A-H (nu trebuie să scrii formulele stereochemice), pornind de la informațiile date în următoarea schemă de reacție:



Indicații:

- A este o hidrocarbură aromatică binecunoscută.
- O soluție a lui C în hexan reacționează cu sodiu (se poate observa degajarea unui gaz), dar C nu reacționează cu acidul cromic.
- Spectroscopia ^{13}C NMR arată că D și E conțin numai două tipuri de grupe CH_2 .
- Când soluția de substanță E este încălzită cu carbonat de sodiu, se formează mai întâi un intermediar stabil, care trece în F prin deshidratare.

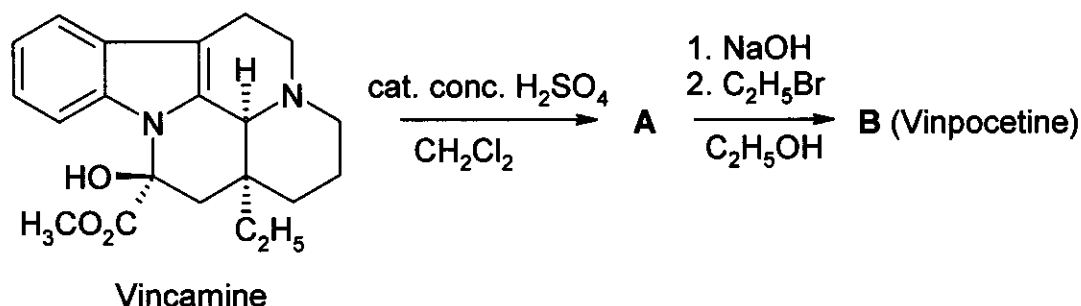
A	B	C	D
H	G	F	E

Problema 3

6% din total

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

Vinpocetina (Cavinton®, Calan®) este unul dintre cele mai bine vândute medicamente fabricate în Ungaria. Acesta se prepară dintr-un precursor natural, (+)-vincamina ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), care este izolat din planta *Vinca minor*. Transformarea (+)-vincaminei în vinpocetină se realizează în două etape, redate în continuare:



Toți compușii (de la A la F) sunt enantiomeri puri.

- Compusul A are compoziția elementală: 74,97% C; 7,19% H; 8,33% N; 9,55% O.
- B prezintă încă 3 stereoizomeri.

a) Propune structurile pentru intermediarul A și pentru vinpocetină (B).

A	B

Studierea metabolismului oricărui medicament reprezintă o parte importantă a caracterizării lui. Din vinpocetina (B) se formează patru metaboliți importanți: C și D, care se formează prin reacții de hidroliză sau de hidratare, în timp ce E și F sunt produși de oxidare.

Indicații:

- Aciditatea metaboliților descrește în ordinea $C \gg E \gg D$. F nu conține hidrogen acid.
- C și E au fiecare 3 alți stereoizomeri, în timp ce D și F au fiecare alți 7 stereoizomeri.
- F este un amfion pentaciclic și are aceeași compoziție elementală ca și E: 72,11% C; 7,15% H; 7,64% N; 13,10%O.
- Formarea lui E din B se face prin mecanism electrofil.
- Formarea lui D din B este în egală măsură regio- și stereoselectivă.

b) Propune câte o structură **posibilă** pentru fiecare dintre metaboliții C, D, E și F!

C	D
E	F

c) Desenează o structură de rezonanță a lui B care să explice numai formarea regioselectivă a lui D și absența formării altui regioizomer.

--

Problema 4




6% din total

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

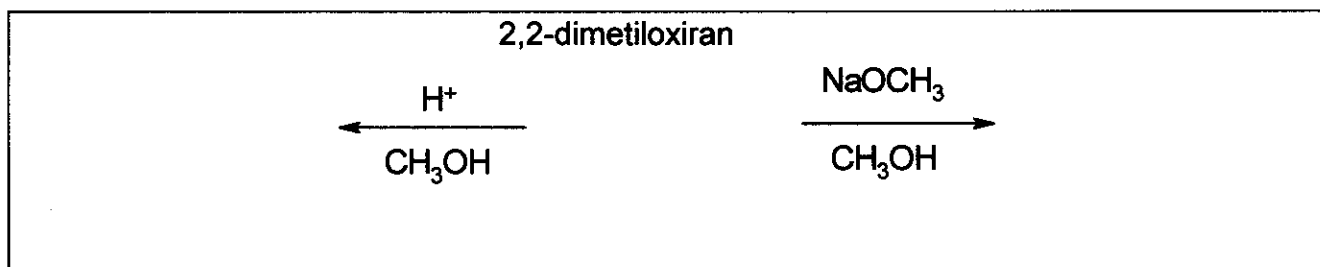
O cale importantă de transformare pentru oxirani (epoxizi) este deschiderea de ciclu. Aceasta poate fi realizată pe mai multe căi.

În cataliză acidă, aceste reacții decurg prin specii cationice (ioni carbeniu). Pentru oxirani substituți, direcția de deschidere a ciclului (care dintre legăturile C–O este ruptă) depinde de stabilitatea ionului carbeniu intermediar. Cu cât acesta este mai stabil, cu atât mai probabilă este formarea sa. Cu toate acestea, un ion carbeniu deschis (cu o structură plană) se formează numai dacă este terțiar, benzilic sau alilic.

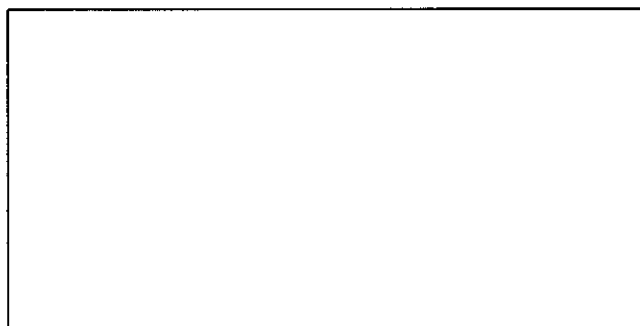
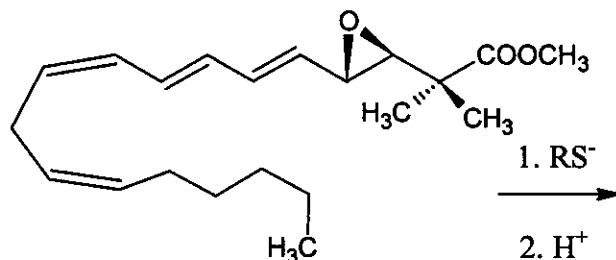
În cataliză bazică, se rupe preponderent legătura C–O mai puțin împiedicată steric.

În considerare, pe parcursul problemei, toate aspectele de stereochimie. Pentru desenarea formulelor stereochemice utilizează de câte ori este necesar numai simbolurile    și nimic altceva.

- a) Desenează structurile reactantului și ale produșilor predominanți, atunci când 2,2-dimetil-oxiranul (1,2-epoxi-2-metilpropan) reacționează cu metanol, la temperatura joasă, în prezența catalizatorului:
- acid sulfuric
 - NaOCH_3 .



- b) Desenează structura compusului preponderant atunci când ciclul epoxidic al leucotrienei de mai jos se deschide cu ionul tiolat (RS^-).



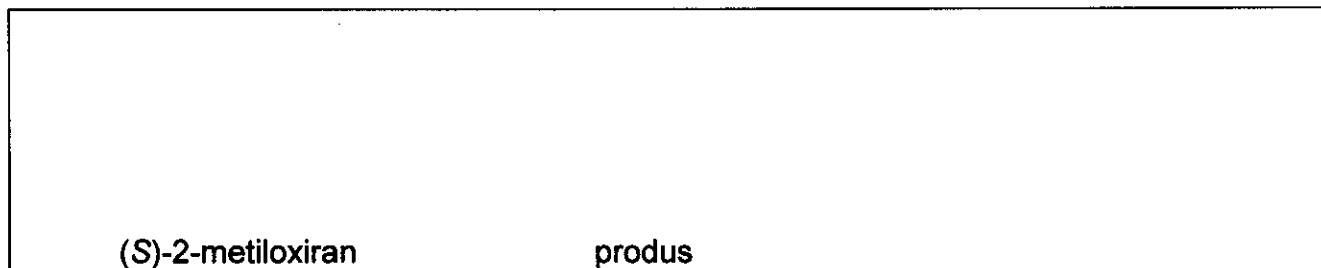
Diferiții aluminosilicați poroși cu caracter acid pot fi de asemenea utilizați pentru a cataliza transformarea alchil-oxiranilor. În plus față de deschiderea de ciclu, are loc, ca reacție

Nume:

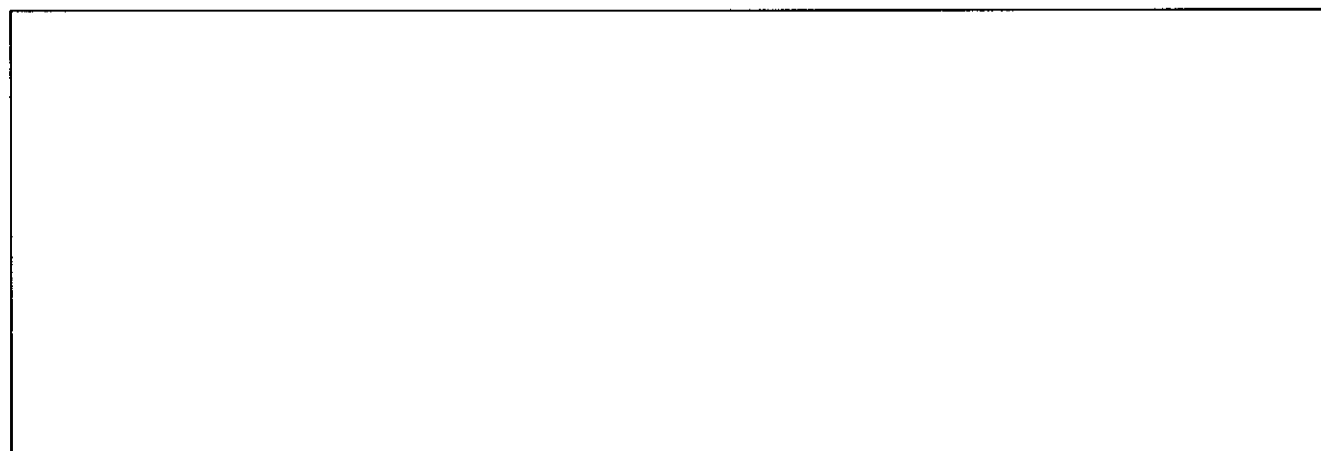
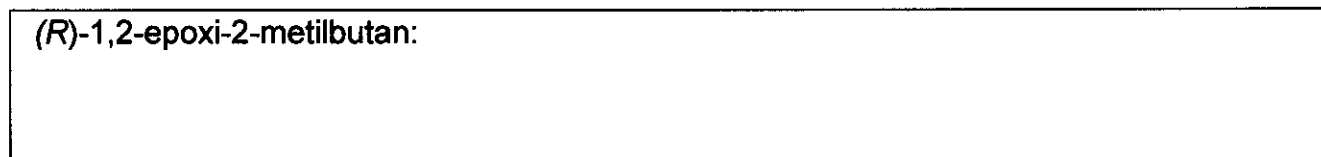
Cod: ROU-

principală, dimerizarea ciclică, proces care conduce majoritar la derivați de 1,4-dioxan (cicluri saturate de șase atomi, cu cei doi atomi de oxigen în pozițiile 1, 4).

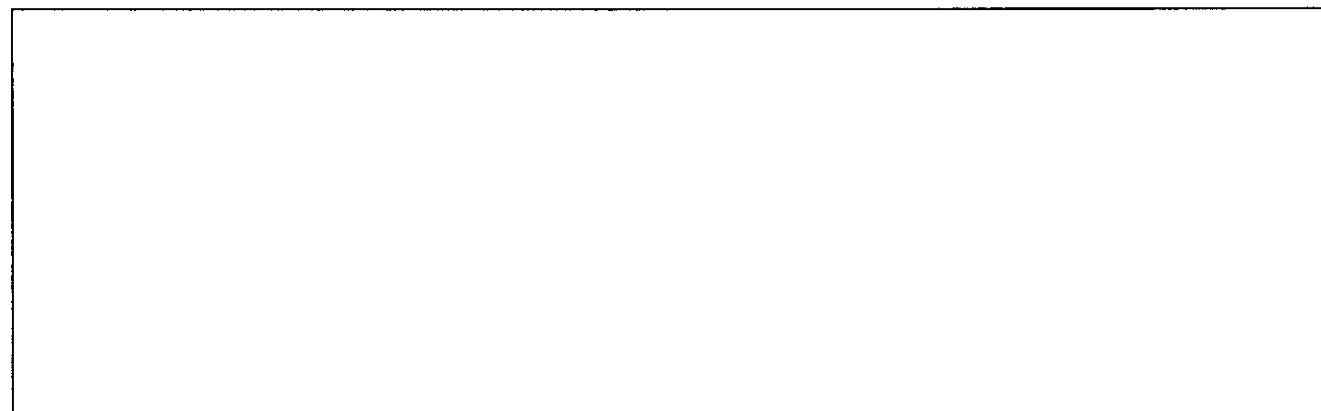
- c) Desenează structura/structurile cea/cele mai probabilă/e când produsul de plecare este (S)-2-metiloxiran ((S)-1,2-epoxipropan). Desenează, de asemenea, și structura reactantului.



- d) Desenează structura/structurile 1,4-dioxanului/ilor substituit/i atunci când epoxidul care reacționează este (R)-1,2-epoxi-2-metilbutan ((R)-2-etil-2-metiloxiran). Desenează, de asemenea, și structura reactantului.



- e) Desenează structura/structurile 1,4-dioxanului/ilor substituit/i când această reacție este realizată cu amestecul racemic al 1,2-epoxi-2-metilbutan (2-etil-2-metiloxiran).



Problema 5

7% din total

5a	5b	Task 5
67	33	100

A și **B** sunt două substanțe cristaline de culoare albă. Ambele sunt solubile în apă și pot fi încălzite moderat (până la 200 °C) fără să se transforme, dar ambele se descompun la temperaturi mai mari. Dacă o soluție apoasă conținând 20,00 g **A** (soluția este slab bazică, cu $\text{pH} \approx 8,5 - 9$) se adaugă peste o soluție apoasă conținând 11,52 g **B** (soluția este slab acidă cu $\text{pH} \approx 4,5 - 5$) se formează un precipitat de culoare albă, **C**, care, după filtrare, spălare și uscare, cântărește 20,35 g. Filtratul este neutru și dă o colorație brună în reacția cu **KI** în soluție acidă. La fierbere, filtratul se evaporă, fără să lase niciun reziduu solid.

Substanța solidă **D**, de culoare albă, poate fi preparată prin încălzirea substanței **A** în absența aerului. Reacția exotermă a lui **D** cu apa dă o soluție incoloră. Din această soluție, dacă este ținută într-un vas deschis, precipită lent o substanță albă solidă, **E**. La expunere prelungită la aer, la temperatura camerei, substanța solidă **D** se transformă de asemenea în substanța **E**. Pe de altă parte substanța **D**, încălzită în aer la 500 °C, se transformă într-o substanță diferită, de culoare albă, **F**, care este puțin solubilă în apă, iar masa ei reprezintă 85,8% din masa lui **E** format din aceeași cantitate de compus **D**. Compusul **F** dă o colorație brună cu o soluție acidulată de **KI**.

Compusul **E** poate fi transformat, prin calcinare la peste 1400 °C, înapoi în **D**. Reacția dintre **B** și **D** în apă conduce la precipitatul **C** și este însoțită de apariția unui miros caracteristic.

- a) Scrive mai jos formulele substanțelor **A - F**

A	B	C
D	E	F

- b) Scrive ecuațiile reacțiilor, stabilind coeficienții, pentru toate reacțiile menționate. (ecuația reacției de descompunere termică a lui **B** nu este cerută)

Ecuatii:

Nume:

Cod: ROU-

--

Problema 6**7% din total**

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

Un precipitat floconos de culoare verzuie se formează dacă se barbotează clor în apă aflată în apropierea punctului de înghețare. Precipitate similare se formează și cu alte gaze, cum sunt metanul și gazele nobile. Aceste materiale sunt interesante deoarece se presupune că în natură se găsesc cantități mari de de așa-numiți hidrați ai metanului (cantități comparabile cu alte zăcăminte de gaze naturale).

Toate aceste precipitate au structuri înrudite. Moleculele de apă, puțin deasupra temperaturii de înghețare, formează o structură bazată pe legături de hidrogen. Moleculele de gaz stabilizează această structură umplând cavitățile mari formate de către moleculele de apă, rezultând clatrații.

Cristalele clatraților de clor și metan au aceeași structură. Caracteristica lor principală este un dodecaedru format din 20 de molecule de apă. Celula elementară a cristalului poate fi descrisă ca un aranjament cubic centrat intern construit din aceste dodecaedre, approximate ca obiecte de formă sferică. Dodecaedrele sunt conectate de către molecule adiționale de apă, localizate pe fețele celulei elementare. Două astfel de molecule de apă sunt localizate pe fiecare față a celulei elementare. Dimensiunea muchiei celulei elementare este de 1,182 nm.

În structura clatraților sunt două tipuri de cavități. Un tip îl constituie spațiul intern al dodecaedrelor (**A**). Acestea sunt ceva mai mici decât celalalt tip de cavități (**B**), aflate în număr de 6 pe fiecare celulă elementară.

a) Câte cavități de tipul **A** se găsesc în celula elementară?

b) Câte molecule de apă se găsesc în celula elementară?

c) Dacă toate cavitățile conțin câte o moleculă oaspete, care este raportul dintre numărul de molecule de apă și numărul de molecule oaspete?

d) Hidratul de metan, la temperaturi cuprinse între 0-10 °C, are structura descrisă la punctul c) de mai sus. Care este densitatea clatratului?

Nume:

Cod: ROU-

Densitatea:

- e) Densitatea hidratului de clor este $1,26 \text{ g/cm}^3$. Care este raportul dintre numărul de molecule de apă și numărul de molecule oaspete în cristal?

Raportul:

Care cavități sunt mai probabil să fie ocupate într-un cristal perfect de hidrat de clor?
Marchează una sau mai multe căsuțe mai jos.

O parte din A O parte din B Toate A Toate B

Razele covalente indică distanțele dintre atomi când aceștia sunt legați covalent. Razele van der Waals dau o măsură a dimensiunilor atomice atunci când atomii nu sunt legați covalent (modelați ca sfere rigide).

Atom	Raza covalentă (pm)	Raza van der Waals (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

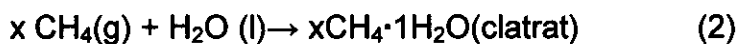
Nume:

Cod: ROU-

f) Bazându-te pe valorile razelor covalente și van der Waals de mai sus, estimează limitele superioară și inferioară pentru raza medie a cavităților, atunci când este posibil. Explică modul în care ai raționat.

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

Fie următoarele procese:



g) Care sunt semnele următoarelor mărimi molare care se referă la aceste reacții în sensul indicat (la 4 °C)? Marchează cu: -, 0 sau +.

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

Problema 7

8% din total

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

Ionul ditionat este un ion anorganic destul de inert. El poate fi preparat prin barbotarea continuă a dioxidului de sulf în apă răcită cu gheață în care se adaugă în porțiuni mici dioxid de mangan. În aceste condiții se formează ionii de ditionat și sulfat.

a) Scrive ecuațiile stoichiometrice (cu coeficienți) pentru cele două reacții.

După ce reacția este completă, se adaugă amestecului $\text{Ba}(\text{OH})_2$ până când ionii sulfat sunt precipitați total. După aceea se adaugă Na_2CO_3 .

b) Scrive ecuația stoichiometrică (cu coeficienți) pentru reacția care are loc după adăugarea de Na_2CO_3 .

Ditionatul de sodiu este apoi cristalizat prin evaporarea solventului. Cristalele preparate se dizolvă ușor în apă și nu precipită cu o soluție de BaCl_2 . Dacă solidul este încălzit și menținut la $130\text{ }^\circ\text{C}$, se observă o pierdere de 14,88% (procente de masă). Pulberea albă rezultată se dizolvă în apă și nu precipită cu o soluție de BaCl_2 . Dacă o altă probă din cristalele inițiale este menținută pentru câteva ore la $300\text{ }^\circ\text{C}$, apare o pierdere de masă de 41,34%. Pulberea albă obținută se dizolvă în apă și dă un precipitat alb cu soluția de BaCl_2 .

c) Arată compoziția cristalelor preparate și scrive ecuațiile stoichiometrice (cu coeficienți) pentru cele două procese ce au loc la încălzire.

Formula:

Ecuția ($130\text{ }^\circ\text{C}$):

Ecuția ($300\text{ }^\circ\text{C}$):

Nume:

Cod: ROU-

Deși ionul ditionat este termodinamic un bun agent reducător, el nu reacționează cu oxidanții în soluție la temperatura camerei. Totuși, la 75 °C, el poate fi oxidat în soluții acide. S-au făcut o serie de experimente cinetice folosind ca oxidant bromul.

d) Scrive ecuația chimică stoechiometrică pentru reacția dintre brom și ionul ditionat.

Vitezele inițiale de reacție (v_0) s-au determinat într-o serie de experimente la 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) Determină ordinul de reacție în raport cu Br_2 , H^+ and $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, ecuația de viteză experimentală, valoarea și unitatea de măsură a constantei de viteză.

Ordin de reacție în raport cu: Br_2 :

H^+ :

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

Ecuția experimentală a vitezei de reacție:

k :

Nume:

Cod: ROU-

În experimente similare, s-au folosit ca agenți oxidanți la 75°C, clorul, ionul bromat, apa oxigenată și ionul cromat. Ecuațiile de viteză pentru toate aceste procese sunt analoge cu cea observată pentru brom, unitățile pentru toate constantele de viteză sunt aceleași și valorile constantelor de viteză sunt: $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), și $2,54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Experimentele s-au efectuat și în soluții acide de ditionat fără niciun agent oxidant. Urmărind procesul prin spectrofotometrie UV, s-a observat apariția lentă a unei noi benzi la 275 nm. Deși ionul hidrogenosulfat este un produs detectabil al reacției, el nu absoarbe radiații peste 200 nm.

- f) Scriveți formula pentru specia majoritară care produce apariția noii benzi de absorbție și scrieți ecuația chimică egalată (stoechiometrică) pentru reacția care are loc în absența oxidanților.

Specia:

Reacția:

Un experiment a fost efectuat urmărind absorbanta la 275 nm în următoarele condiții: concentrații inițiale: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/dm}^3$ și temperatura de 75°C. S-a găsit o curbă cinetică de pseudo ordinul I cu un timp de înjumătățire de 10 ore și 45 minute.

- g) Calculați constanta de viteză a reacției

k:

Sugerează o ecuație chimică egalată pentru etapa determinantă de viteză a reacțiilor care folosesc un agent oxidant.

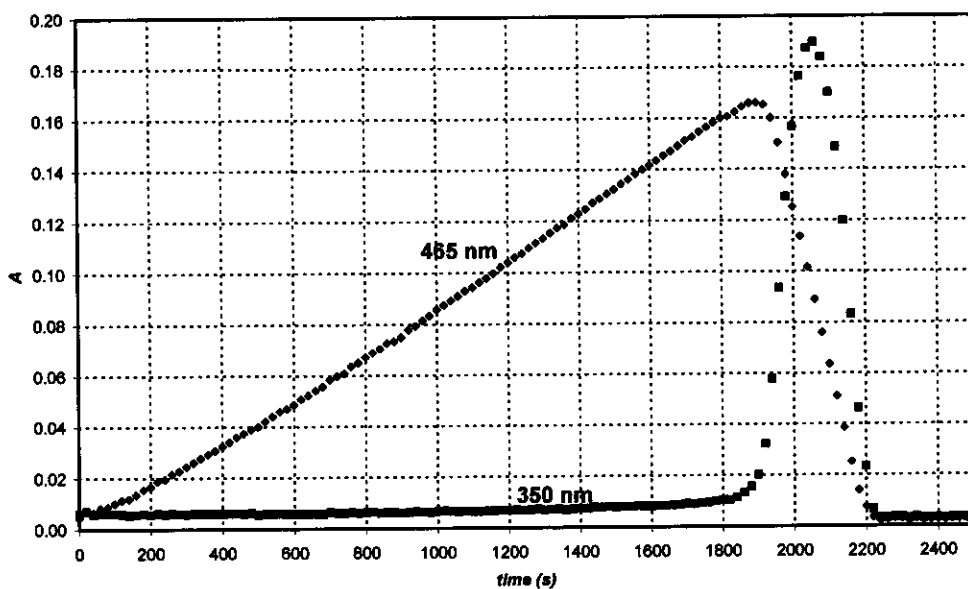
Etapa determinantă de viteză:

Când ionul periodat (prezent ca H_4IO_6^- în soluție apoasă) a fost folosit ca oxidant pentru ionul de ditionat la 75 °C, urmărind absorbantele la două lungimi de undă diferite s-au obținut cele două curbe cinetice prezentate în grafic. Concentrațiile inițiale au fost: $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol/dm}^3$

La 465 nm, absoarbe numai I_2 și coeficientul molar de absorbție este $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. La 350 nm, absoarbe numai I_3^- și coeficientul molar de absorbție este $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Lungimea drumului optic este de 0,874 cm.

Nume:

Cod: ROU-



- h) Scrive ecuațiile chimice egalate pentru reacțiile ce au loc în domeniul în care absorbanta crește pentru determinările la 465 nm și, respectiv, în domeniul în care absorbanta scade pentru determinările la 465 nm.

Creșterea absorbantei:

Scăderea absorbantei:

Calculează timpul după care se obține absorbanta maximă pe curba cinetică corespunzătoare determinărilor la 465 nm.

t_{\max} :

Estimează, pe curbele cinetice măsurate la 465 nm, raportul așteptat al pantelor curbelor corespunzătoare creșterii și descreșterii absorbanțelor

Raportul pantelor:

Problema 8

7 % din total

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

Dra. Z era o studentă strălucită al cărei proiect de cercetare era să măsoare procesul de complexare al tuturor ionilor de lantanide (III) cu liganzi de complexare noi. Într-o zi a monitorizat cu ajutorul unui spectrofotometru spectrul de absorbție UV-vis al Ce(III) în prezența unui agent de complexare slab. A observat că la sfârșitul experimentului, după 12 ore, în celula închisă s-au format mici bule de gaz. În curând a realizat că prezența ligandului nu este necesară pentru formarea bulelor de gaz și și-a continuat experimentele folosind o soluție acidulată de CeCl_3 . Formarea bulelor nu a avut loc atâta timp cât soluția a fost ținută în spectrofotometru fără pornirea acestuia. După aceea, Dra. Z a folosit un vas mic de cuarț în care a introdus un electrod selectiv pentru ionii de clor și a prelevat probe regulate din cuva spectrofotometrului. A calibrat electrodul de ion clor selectiv folosind două soluții diferite de NaCl, obținând rezultatele:

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

- a) Scrive formula de calcul a concentrației de ioni clorură într-o probă necunoscută în funcție de valoarea citită a potențialului de electrod (E).

[Cl⁻] =

Dra. Z a determinat de asemenea coeficientul molar de absorbție la 295 nm pentru Ce^{3+} ($\epsilon = 35,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) și, ca precauție, și pentru Ce^{4+} ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- b) Scrive formula de calcul a concentrației de Ce^{3+} în funcție de absorbanta citită la 295 nm (A) pentru o soluție de CeCl_3 (lungimea cuvei: 1,000 cm).

[Ce³⁺] =

Dra Z. a preparat o soluție conținând $0,0100 \text{ mol/dm}^3 \text{ CeCl}_3$ și $0,1050 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ și și-a început experimentul pornind lampa de cuarț. HCl nu absoarbe la 295 nm.

- c) Care au fost valorile așteptate pentru citirile inițiale de absorbantă și potențial?

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

$E =$

Nume:

Cod: ROU-

Înainte a unui experiment cantitativ Dra. Z a colectat gazul format într-o soluție neutralizată cu grijă de metiloranj (indicator acido-bazic și redox). Deși a observat bulele de gaz în soluție, culoarea nu s-a schimbat și intensitatea ei nu a dispărut nici după o zi.

- d) Scrive formula pentru două gaze care să conțină elementele din proba iradiată dar care conform observațiilor experimentale nu pot fi prezente.

În timpul determinărilor cantitative ea a înregistrat regulat absorbanta și potențialul. Eroarea măsurărilor spectrofotometrice este $\pm 0,002$ și a celor de potențial de ± 0.3 mV.

time (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) Estimează viteza medie de variație a concentrațiilor de Ce^{3+} , Cl^- , și H^+ .

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

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

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

În ziua următoare, Dra. Z a folosit un fascicol intens de lumină monocromatică (254 nm) cu o intensitate de 0,0500 W. A trecut acest fascicol printr-un fotoreactor de cuarț de lungime de 5 cm umplut cu aceeași soluție acidă de CeCl_3 ca și cea utilizată anterior. A măsurat coeficientul molar de absorbție al Ce^{3+} la 254 nm ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- f) Ce procent din lumină este absorbit în instalația experimentală?

Instalația i-a permis să treacă gazul printr-un tub de uscare pentru îndepărtarea urmelor de vapori de apă și apoi să-l introducă într-o cameră închisă cu un volum egal cu 68 cm^3 . Camera era prevăzută cu un manometru de înaltă precizie și cu un aprinzător. Întâi, a umplut camera cu argon uscat la presiunea de 102165 Pa și apoi a pornit lampa. În 18,00 ore presiunea a ajuns 114075 Pa. Temperatura instalației a fost de $22,0^\circ\text{C}$.

g) Estimează cantitatea de substanță gazoasă colectată în cameră.

n_{gaz} :

În acest punct, Dra. Z a închis lumina și a apăsat butonul de aprindere. Când camera a fost răcită la temperatură inițială, presiunea finală a fost 104740 Pa.

Sugerează formula(e) gazului(gazelor) formate și colectate și scrie ecuația stoichiometrică pentru reacția chimică inițială care are loc sub iradiere.

Gaz(e):

Reacție:

h) Care va fi presiunea finală după aprindere dacă instalația (camera) a fost umplută timp de 24 de ore înainte de aprindere ?

$p =$

i) Estimează randamentul cuantic de formare al produsului în soluția de Ce (III).

Randament cuantic:

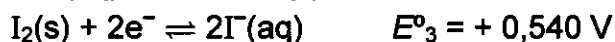
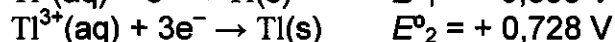
Problema 9

6 % din total

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

Taliul există în două stări diferite de oxidare: Tl^+ și Tl^{3+} . Ionii iodură se pot combina cu iodul formând în soluții apoase ionii de triiodură (I_3^-).

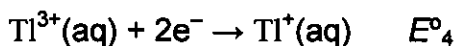
Potențialele redox standard pentru câteva reacții relevante sunt:



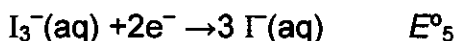
Constanta de echilibru pentru reacția $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$: $K_1 = 0,459$.

Folosește $t=25^\circ\text{C}$ pe tot parcursul problemei.

a) Calculează potențialul redox pentru următoarele reacții:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Scrive formulele empirice pentru toți compușii neutri posibili care conțin un ion de talu și orice număr de ioni iodură sau/și triiodură ca anioni

Există o formulă empirică care poate aparține la doi compuși diferiți. Care este aceasta?

Nume:

Cod: ROU-

Bazat pe potențialele redox standard, care din cei doi izomeri menționați mai sus este cel mai stabil în condiții standard? Scrive ecuația reacției chimice pentru izomerizarea celui alt izomer al iodurii de taliiu.

Mai stabil:

Izomerizare:

Formarea unui complex poate deplasa acest echilibru. Constanta globală de complexare pentru reacția $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ este $\beta_4 = 10^{35,7}$

c) Scrive ecuația reacției care are loc când soluția izomerului celui mai stabil al iodurii de taliiu este tratată cu un exces de KI. Calculează constanta de echilibru pentru această reacție.

Ecuația reacției:

K_2 :

Dacă soluția celui mai stabil izomer se tratează cu un reactiv puternic bazic se observă precipitarea unei substanțe negre. După ce conținutul de apă al precipitatului este îndepărtat, materialul rămas conține 89,5% taliiu (în procente de masă).

d) Care este formula empirică a acestui compus? Arată calculele făcute. Scrive ecuația stoichiometrică corespunzătoare formării sale.

Nume:

Cod: ROU-

Formula:

Ecuția: