

40. Medzinárodná
chemická olympiáda

Teoretické úlohy

17. júl 2008

Budapešť, Maďarsko

Inštrukcie

- Napíšte svoje meno a kód na každú stranu.
- Na vypracovanie úloh máte 5 hodín. Začnite až po vydaní povelu ŠTART (START).
- Používajte len organizátormi poskytnuté pero a kalkulačku.
- Všetky výsledky musia byť zapísané vo vyznačených rámečkoch. Údaje uvedené na inom mieste nebudú hodnotené. Ak potrebujete pomocný papier, použite zadnú čistú stranu listov.
- Do rámečkov uveďte aj výpočty. Ak pri komplikovanejších úlohách uvediete len konečný výsledok, nezískate žiadne body.
- Po skončení dajte test do poskytnutej obálky a nezalepujte ju.
- Po vydaní povelu STOP musíte okamžite prestať pracovať. Ak neprestanete pracovať do 3 minút, celá vaša teoretická časť nebude hodnotená.
- Neopúšťajte svoje miesto bez dovolenia organizátora.
- Tento test má 26 strán.
- Na objasnenie sporných častí zadania vám na požiadanie bude k nahliadnutiu poskytnutá oficiálna anglická verzia.

Konštanty a rovnice

Avogadrova konštanta:

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

Stavová rovnica ideálneho plynu:

$$pV = nRT$$

Mólová plynová konštanta:

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

Gibbsova energia:

$$G = H - TS$$

Faradayova konštanta:

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

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

Planckova konštanta:

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

Nernstova rovnica:

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

Rýchlosť svetla:

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

Energia fotónu:

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

Nula na Celziovej stupnici:

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

Lambertov-Beerov zákon:

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

Pri výpočte rovnovážnych konštánt sú všetky koncentrácie vzťahované na štandardnú koncentráciu 1 mol/dm^3 . Všetky plyny v celom teste považujte za ideálne.

Periodická tabuľka s relatívnymi atómovými hmotnosťami

1																	18
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 -

Meno:

Kód študenta: SVK-

Úloha 1

6 b z celkových 100 b

1a	1b	1c	1d	Úloha 1
4	2	8	8	22 pb

Na fľaši obsahujúcej zriedený vodný roztok kyseliny sa poškodil štítok. Čitateľný ostal iba údaj o jej koncentrácii. Zmeraním pH pomocou pH-metra, ktorý bol k dispozícii, sa zistilo, že koncentrácia vodíkových iónov je rovnaká ako údaj na štítku.

- a) Uvedte vzorce štyroch kyselín, ktoré môžu byť vo fľaši, ak sa pH roztoku po jeho desaťnásobnom zriedení zmení o jednotku.

--	--	--	--

- b) Je možné, že zriedený roztok vo fľaši obsahuje kyselinu sírovú?

Kyselina sírová: $pK_{a2} = 1,99$

Áno Nie

Ak áno, vypočítajte pH (alebo ho aspoň skúste odhadnúť) a zapíšte, ako ste dospeli k výsledku.

<p>pH:</p>

Meno:

Kód študenta: SVK-

c) Je možné, že roztok vo fľaši obsahuje kyselinu octovú?

Kyselina octová: $pK_a = 4,76$

Áno

Nie

Ak áno, vypočítajte pH (alebo ho aspoň skúste odhadnúť) a zapište, ako ste dospeli k výsledku.

Výpočet:

pH:

Meno:

Kód študenta: SVK-

d) Je možné, že roztok vo fľaši obsahuje EDTA (kyselinu etyléndiamíntetraoctovú)?
Môžete použiť určité rozumné zjednodušenia.

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

Áno

Nie

Ak áno, vypočítajte jej koncentráciu.

Výpočet:

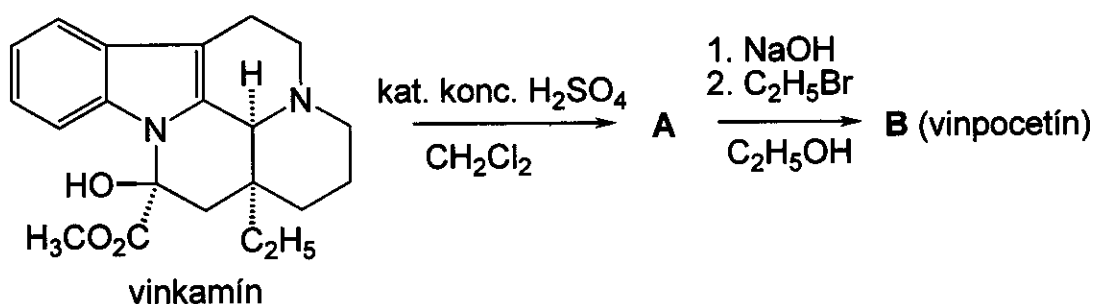
EDTA:

Úloha 3

6 b z celkových 100 b

3a	3b	3c	Úloha 3
4	8	2	14 pb

Vinpocetín (Cavinton®, Calan®) je jedným z najlepšie predávaných liečiv vyvinutých v Maďarsku. Jeho príprava vychádza z prírodnej látky (+)-vinkamínu ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), ktorý sa izoluje z viniča (*vinca minor*). Premena (+)-vinkamínu na vinpocetín sa uskutočňuje v dvoch stupňoch:



Všetky zlúčeniny (A až F) sú enantiomérne čisté.

- Elementárne zloženie A je: 74,97 % C; 7,19 % H; 8,33 % H; 9,55 % O.
- Od štruktúry B sa dajú odvodiť ďalšie 3 stereoizoméry.

a) Nakreslite štruktúrne vzorce medziproduktu (intermediátu) A a vinpocetínu (B).

A	B
---	---

Dôležitou súčasťou dokumentácie o liečive je štúdium jeho metabolizmu. Pri štúdiu metabolizmu vinpocetínu (B) boli zistené štyri najdôležitejšie metabolity C až F. C a D vznikajú hydrolýzou alebo hydratáciou, zatiaľčo E a F sú produktmi oxidácie.

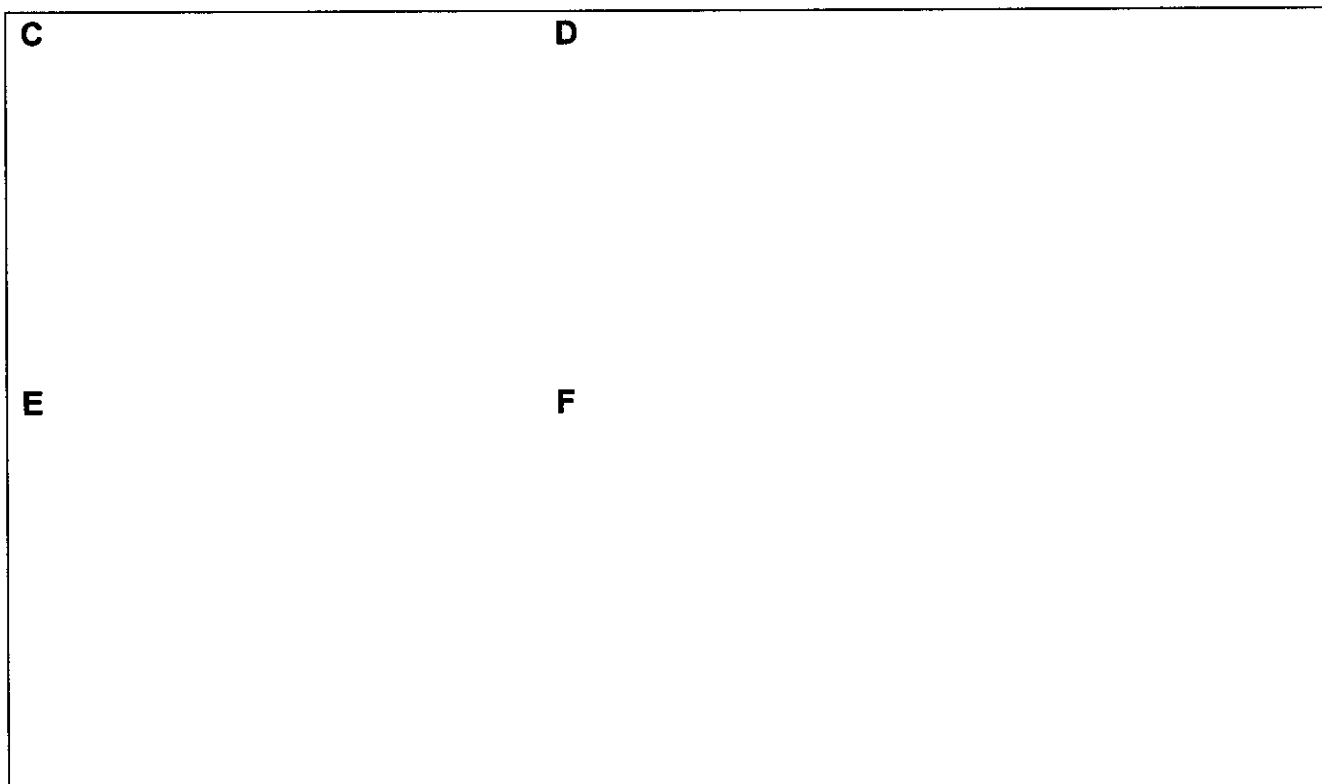
Meno:

Kód študenta: SVK-

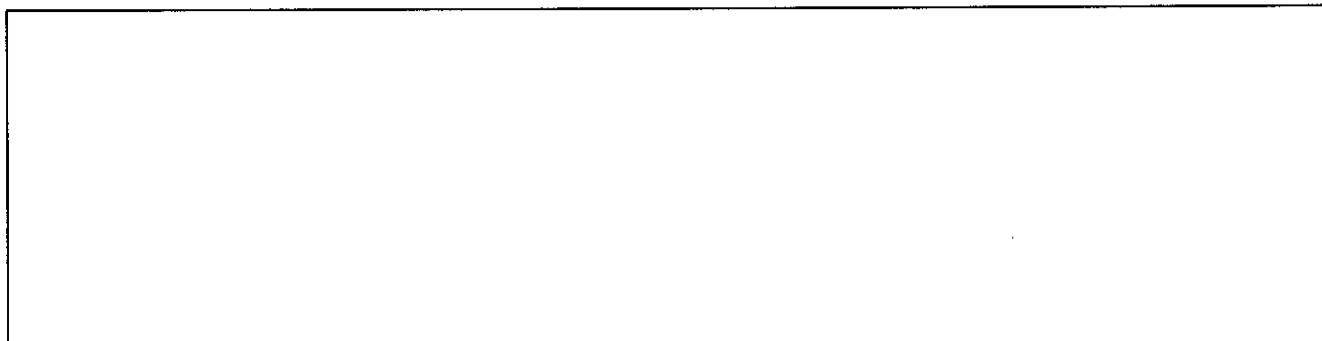
Doplňujúce údaje:

- Kyslosť metabolitov klesá v postupnosti **C** >> **E** >> **D**. **F** neobsahuje kyslý vodík.
- Od štruktúry **C**, ale aj od **E** sa dajú odvodiť ďalšie 3 stereoizoméry, kým od **D**, ale aj od **F** ďalších 7 stereoizomérov.
- **F** je pentacyklická vnútorne iónová zlúčenina (zwitterión) a má rovnaké elementárne zloženie ako **E**, a to:
72,11 % C; 7,15 % H; 7,64 % N; 13,10 % O.
- Vznik zlúčeniny **E** zo zlúčeniny **B** prebieha v jednej z polôh, kde by došlo k naviazaniu elektrofilu.
- Premena zlúčeniny **D** na zlúčeninu **B** je ako regio-, tak aj stereoselektívna.

b) Nakreslite jeden z možných štruktúrnych vzorcov pre každý z metabolitov **C**, **D**, **E** a **F**!



c) Nakreslite taký krajný mezomérny štruktúrny vzorec zlúčeniny **B**, ktorý vysvetľuje regioselektivitu tvorby **D** a najmä skutočnosť, že sa nepozoruje vznik alternatívneho regioizoméru.



Úloha 4

6 b z celkových 100 b

4a	4b	4c	4d	4e	Úloha 4
6	2	6	8	6	28 pb

Najvýznamnejšou reakciou oxiránov (epoxidov) je otváranie kruhu. Dá sa uskutočniť viacerými spôsobmi.

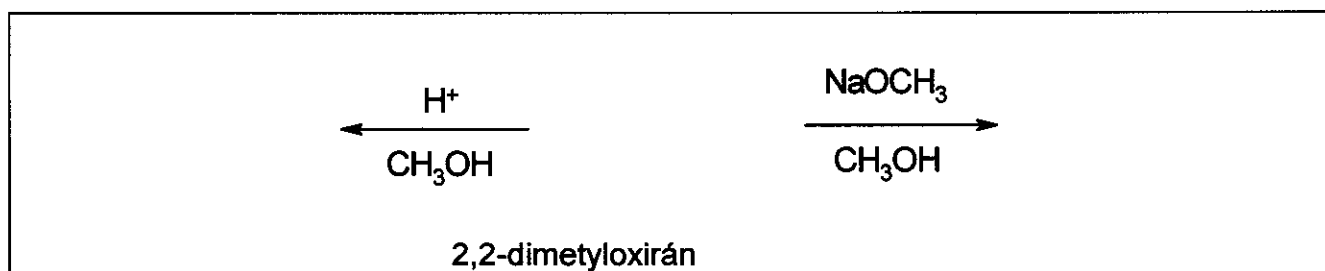
Kyslo katalyzované otváranie ich kruhu prebieha cez častice blízke katiónom (karbéniovým iónom). Pri substituovaných oxiránoch dochádza k otváraniu kruhu tam (t. j. ktorá väzba C—O sa rozštiepi), kde sa môže vytvoriť stabilnejší intermediálny karbéniový ión. Čím je intermediálny karbéniový ión stabilnejší, tým je pravdepodobnejšia jeho tvorba. Avšak samostatný karbéniový ión (s planárnou štruktúrou) sa vytvára len vtedy, keď je terciárny, benzylový alebo alylový.

Pri bázičkej katalýze sa prednostne štiepi stéricky menej tienená väzba C—O.

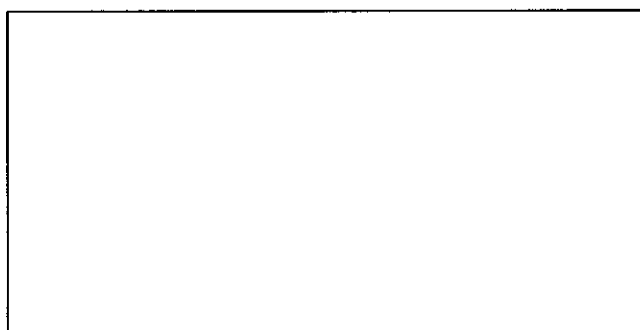
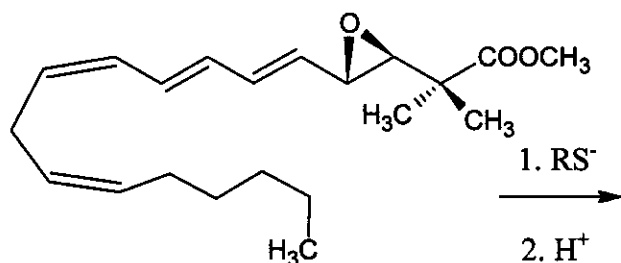
Pri riešení celej úlohy berte do úvahy stereochemiu! Tam, kde je to potrebné, vyznačte stereochemiu výhradne nakreslením väzieb ako \blacktriangleleft $\cdots\cdots\cdots$ --- (a nie inak).

a) Nakreslite štruktúrne vzorce substrátu a hlavného produktu reakcie 2,2-dimetyl-oxiránu (2-metyl-1,2-epoxypropánu) s metanolom pri nízkej teplote, ktorá je katalyzovaná:

- (i) kyselinou sírovou,
- (ii) NaOCH_3 .



b) Nakreslite štruktúrny vzorec hlavného produktu, ktorý vznikne otvorením epoxidového kruhu uvedeného leukotriénového derivátu tiolátom (RS^-).



Meno:

Kód študenta: SVK-

Na katalýzu premeny alkyloxiránov sa dajú použiť aj rôzne porózne kyslé hlinito-kremičitany. Navyše sa zistilo, že otváranie kruhu je sprevádzané cyklizačnou dimerizáciou ako hlavnou reakčnou cestou. Vznikajú pritom najmä deriváty 1,4-dioxánu (nasýtené šesťčlánkové cykly s atómami kyslíka v polohách 1 a 4).

- c) Nakreslite štruktúrny vzorec (štruktúrne vzorce) najpravdepodobnejšieho 1,4-dioxánového derivátu, ak východiskovou zlúčeninou bol (*S*)-2-metyloxirán ((*S*)-1,2-epoxypropán). Nakreslite tiež štruktúrny vzorec východiskovej látky.

(*S*)-2-metyloxirán

produkt

- d) Nakreslite štruktúrny vzorec (štruktúrne vzorce) substituovaného 1,4-dioxánu, ak východiskovým epoxidom bol (*R*)-2-metyl-1,2-epoxybután ((*R*)-2-etyl-2-metyloxirán). Nakreslite tiež štruktúrny vzorec východiskovej látky.

(*R*)-2-metyl-1,2-epoxybután:

Produkt (produkty):

- e) Nakreslite štruktúrny vzorec (štruktúrne vzorce) substituovaného 1,4-dioxánu, ak sa reakcia uskutočnila z racemického 2-metyl-1,2-epoxybutánu (2-etyl-2-metyloxiránu).

Produkt (produkty):

Úloha 5

7 b z celkových 100 b

5a	5b	Úloha 5
67	33	100 pb

A a **B** sú biele kryštalické látky. Obidve sú dobre rozpustné vo vode a pri miernom zohrievaní (maximálne do 200 °C) sú stále. Pri vyšších teplotách sa však rozkladajú. Ak sa pridá vodný roztok, ktorý obsahuje 20,00 g látky **A** (roztok je slabozásaditý a jeho pH \approx 8,5 - 9) k vodnému roztoku, v ktorom je rozpustených 11,52 g látky **B** (tento roztok je slabokyslý a jeho pH \approx 4,5 - 5), vznikne biela zrazenina **C**, ktorá má po odfiltrovaní, premytí a vysušení hmotnosť 20,35 g. Filtrát je v podstate neutrálny a ak sa k nemu pridá okyslený roztok KI, v dôsledku reakcie sa roztok sfarbí do hneda. Pri varení pôvodného filtrátu sa z neho odparí voda, ale prekvapujúco nezostane pri tom žiadny tuhý zvyšok.

Ak sa látka **A** zahrieva bez prítomnosti vzduchu, vznikne biela tuhá látka **D**. Reakcia látky **D** s vodou je exotermická reakcia a vzniká pri nej bezfarebný roztok. Ak sa tento roztok ponechá v otvorenej nádobe na vzduchu, postupne sa kalí, lebo sa z neho pomaly vylučuje biela tuhá látka **E** a pri reakcii vzniká súčasne voda. Aj tuhá látka **D**, ak sa nechá dlhší čas na vzduchu pri laboratórnej teplote, postupne sa zmení na látku **E**. Ak sa však tuhá látka **D** zohrieva na vzduchu pri teplote 500 °C, vznikne iná biela tuhá látka **F**, ktorá je veľmi málo rozpustná vo vode a jej hmotnosť predstavuje 85,8 % hmotnosti látky **E**, ktorá vznikla z toho istého východiskového množstva látky **D**. Ak sa látka **F** pridá do okysleného vodného roztoku jodidu draselného KI, v dôsledku reakcie sa roztok sfarbí do hneda.

Ak budeme žihať látku **E** pri teplote vyššej ako 1400 °C, možno ju spätne previesť na látku **D**. Pri vzájomnej reakcii látok **B** a **D** vo vode sa vylučuje biela zrazenina **C** a súčasne sa uvoľňuje charakteristicky zapáchajúci plyn.

a) Napište vzorce látok **A** - **F**

A	B	C
D	E	F

b) Napište úplné chemické rovnice všetkých reakcií, ktoré sa spomínajú v texte. (Rovnica termického rozkladu látky **B** sa nevyžaduje.)

Rovnice:

Meno:

Kód študenta: SVK-

Rovnice (pokr.):

Úloha 6

7 b z celkových 100 b

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

Pri prebublávaní plyného chlóru cez vodu pri teplote blízkej teplote tuhnutia sa pozoruje vznik fahkej nazelenalej zrazeniny. Podobné zrazeniny sa vytvárajú aj s inými plynmi ako napr. s metánom alebo so vzácnymi plynmi. Význam týchto látok vyplýva z odhadu, že na Zemi sa nachádzajú obrovské zásoby tzv. hydrátov metánu (v množstve porovnateľnom so zásobami zemného plynu).

Tieto zrazeniny majú podobnú štruktúru. Molekuly vody pri teplote tesne nad teplotou tuhnutia vytvárajú vodíkovými väzbami zosieťovanú štruktúru. Molekuly plynu stabilizujú túto zosieťovanú štruktúru tým, že v nej zaplnia pomerne veľké dutiny. Vytvárajú tak klatráty.

Kryštály klatrátov chlóru a metánu majú veľmi podobnú štruktúru. Ich spoločnou hlavnou charakteristikou sú dodekaédre vytvárané 20 molekulami vody. Ako základná bunka ich kryštálovej štruktúry sa berie telesne centrovaná kubická mriežka vytvorená z týchto dodekaédrov ako takmer guľôčkových útvarov. Tieto dodekaédre sú prepojené ďalšími molekulami vody, nachádzajúcimi sa na stenách základnej bunky. Na každej stene základnej bunky sa nachádzajú dve takéto molekuly vody. Hrana základnej bunky má dĺžku 1,182 nm.

V ich štruktúre sú dva typy dutín. Dutina prvého typu vyplňa vnútorný priestor dodekaédra (A). Tieto dutiny sú o čosi menšie ako dutiny druhého typu (B), ktorých je 6 v každej základnej bunke.

a) Koľko dutín typu A sa nachádza v základnej bunke?

b) Koľko molekúl vody sa nachádza v základnej bunke?

c) Ak každá dutina obsahuje jednu molekulu plynu, aký je pomer počtu molekúl vody k počtu molekúl plynu?

d) V rozmedzí teplôt 0 až 10 °C sa vytvára hydrát metánu so zložením odpovedajúcim štruktúre opísanej v bode c). Aká je hustota (špecifická hmotnosť) tohto klatrátu?

Výpočet:

Meno:

Kód študenta: SVK-

Hustota:

- e) Hustota hydrátu chlóru je $1,26 \text{ g/cm}^3$. Aký je pomer počtu molekúl vody a molekúl plynu v tomto kryštále?

Výpočet:

Pomer:

Ktoré z dutín sú obsadené v dokonalom kryštále hydrátu chlóru? Krížikom označte jednu alebo viac možností.

- Niektoré A Niektoré B Všetky A Všetky B

Kovalentný polomer vyjadruje vzdialenosť kovalentne viazaných atómov. Neväzbový alebo van der Waalsov polomer je odvodený zo vzdialenosti medzi atómami, ktoré nie sú navzájom kovalentne viazané (guľôčkové modely atómov).

Atóm	Kovalentný polomer (pm)	Neväzbový polomer (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

Meno:

Kód študenta: SVK-

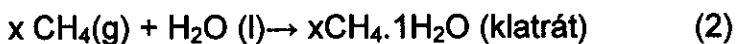
f) Na základe kovalentných a neväzbových polomerov atómov vypočítajte spodnú a hornú hodnotu polomeru dutín (tam, kde sa to dá vypočítať).

Výpočet:

$< r(\text{A}) <$

$< r(\text{B})$

Uvažujme nasledovné deje (procesy):



g) Aké sú znamienka hodnôt jednotlivých mólových veličín týchto dejov v uvedenom smere pri 4 °C? Zapíšte pomocou znakov: -, 0 alebo +.

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

Úloha 7

8 b z celkových 100 b

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

Ditionanový anión $S_2O_6^{2-}$ je pomerne málo reaktívny ión. Ditionan možno pripraviť zavádzaním (prebublávaním) oxidu siričitého do ľadovej vody, pričom sa do tejto sústavy pridáva postupne oxid manganičitý. Pri týchto reakčných podmienkach vznikajú ditionanové a síranové anióny.

- a) Pre vznik každého iónu napište osobitnú a úplnú chemickú rovnicu.

Keď je reakcia skončená, do reakčnej zmesi sa pridá také množstvo $Ba(OH)_2$, ktoré je práve potrebné na vyvrážanie síranových aniónov. K filtrátu sa potom pridá Na_2CO_3 .

- b) Napište úplnú chemickú stechiometrickú rovnicu pre reakciu, ktorá bude prebiehať po pridaní Na_2CO_3 .

Ak sa z roztoku ditionanu sodného odparí určité množstvo rozpúšťadla, ditionan sodný sa vylúči ako kryštalická látka. Pripravené kryštály sa dobre rozpúšťajú vo vode a s roztokom $BaCl_2$ nedávajú zrazeninu. Keď sa kryštály zohrievajú určitú dobu pri teplote $130\text{ }^\circ\text{C}$, pozoruje sa strata hmotnosti, ktorá predstavuje 14,88 %. Zostane biely prášok, ktorý sa rozpúšťa vo vode a vzniknutý roztok neposkytuje s roztokom $BaCl_2$ zrazeninu. Ak sa však iná vzorka pripravených kryštálov zohrieva niekoľko hodín pri teplote $300\text{ }^\circ\text{C}$, pozoruje sa úbytok hmotnosti 41,34 %. Vzniknutý biely prášok sa rozpúšťa vo vode a vzniknutý roztok reaguje s roztokom $BaCl_2$ za vzniku bielej zrazeniny.

- c) Napište stechiometrický vzorec pripravenej kryštalickej látky a napište stechiometrické rovnice pre termické rozklady pri uvedených dvoch teplotách.

Vzorec:

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

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

Meno:

Kód študenta: SVK-

Hoci je ditionan z termodynamického hľadiska veľmi účinné redukovo, s oxidovadlami nereaguje v roztoku pri laboratórnej teplote. Avšak pri 75 °C sa môže v kyslých roztokoch oxidovať. Urobila sa séria kinetických experimentov, v ktorých sa ako oxidovadlo použil bróm.

d) Napíšte úplnú chemickú rovnicu pre akciu medzi brómom a ditionanovým aniónom..

Počiatkové rýchlosti (v_0) reakcie sa stanovili pomocou série experimentov pri teplote 75 °C a sú uvedené v tabuľke:

$[\text{Br}_2]_0$ (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) Určte poriadok reakcie vzhľadom na Br_2 , H^+ a $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, napíšte experimentálne zistenú rýchlostnú rovnicu a vyočítajte hodnotu rýchlostnej konštanty a uveďte jej rozmer.

Poriadok reakcie vzhľadom na Br_2 :	na H^+ :	na $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$:
Experimentálne zistená rýchlostná rovnicu:		
Hodnota a rozmer k :		

Podobné experimenty sa urobili pri teplote 75 °C, avšak ako oxidovadlá sa použili chlór, bromičnanový anión, peroxid vodíka a chromanový anión. Zistilo sa, že rýchlostné rovnice pre prebiehajúce deje majú v týchto prípadoch analogický tvar ako pri deji pozorovanom pri reakcii s brómom, jednotky všetkých rýchlostných konštánt sú rovnaké a ich hodnoty sú: $2,53 \times 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \times 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \times 10^{-5}$ (H_2O_2) a $2,54 \times 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Podobné experimenty sa urobili s roztokom ditionanu v kyslom prostredí, avšak bez pridania oxidovadla. Deje sa sledovali spektrofotometricky v ultrafialovej (UV) oblasti. Pritom sa pozorovalo, že v oblasti okolo 275 nm sa postupne tvorí nový absorpčný pás. Avšak hydrogensíranový ión, ktorý je produktom prebiehajúcej reakcie, neabsorbuje žiarenie v UV oblasti nad 200 nm.

f) Napište vzorec látky, ktorá spôsobuje objavenie sa nového absorpčného pásu a napište rovnicu v iónovom tvare pre chemickú reakciu, ktorá prebieha v roztoku, do ktorého sa nepridalo oxidovadlo.

Vzorec látky:

Chemická rovnica:

Urobil sa ďalší experiment, pri ktorom sa sledovala absorbancia roztokov pri 275 nm pri teplote 75 °C, pričom východiskové koncentrácie boli: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/dm}^3$. Z kinetickej krivky pre túto reakciu pseudoprvého poriadku sa zistil počas reakcie, ktorého hodnota bola 10 hodín a 45 minút.

g) Vypočítajte rýchlostnú konštantu reakcie.

Výpočet:

Hodnota a rozmer k :

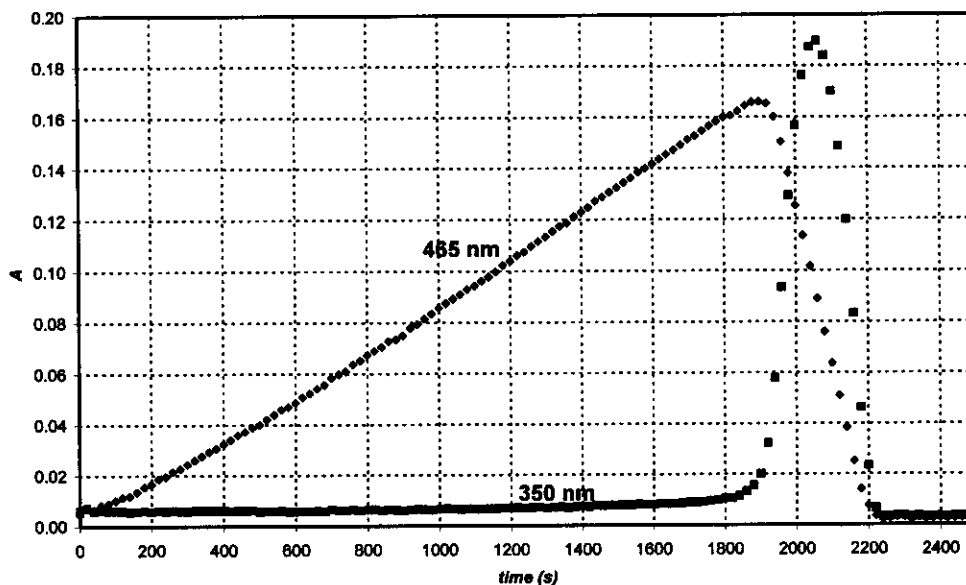
Napište chemickú rovnicu v iónovom tvare, ktorá je určujúcim krokom pre rýchlosť reakcie prebiehajúcej v prítomnosti oxidovadla.

Rýchlosť určujúci krok:

Keď sa pri reakcii s ditionanovým aniónom v rovnakom experimente pri teplote 75 °C použil ako oxidovadlo jodistanový anión (v vodnom roztoku je prítomný ako anión H_4IO_6^-), pri dvoch rôznych vlnových dĺžkach sa namerali dve rôzne kinetické krivky, ktoré sú znázornené na nasledujúcom obrázku. Východiskové koncentrácie boli: $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol/dm}^3$. Pri 465 nm, absorbuje len I_2 a jeho molový absorpčný koeficient má hodnotu $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Pri 350 nm absorbuje len I_3^- a jeho molový absorpčný koeficient má hodnotu $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Hrúbka kvety bola 0,874 cm.

Meno:

Kód študenta: SVK-



h) Napíšte vyrovnané iónové chemické rovnice pre chemickú reakciu, ktoré prebiehajú v oblasti narastania absorbancie pri 465 nm a chemickú rovnicu, ktorá prebieha, keď nastáva pokles absorbancie v oblasti 465 nm.

Vzrast absorbancie:

Pokles absorbancie:

Vypočítajte čas, za ktorý sa dosiahne na kinetickej krivke maximum absorbancie pri 465 nm.

Výpočet:

t_{\max} :

Vypočítajte očakávaný pomer medzi smernicami lineárnej časti v stúpajúcej a klesajúcej oblasti kinetickej krivky nameranej pri 465 nm.

Výpočet:

Pomer smerníc:

Úloha 8 7 b z celkových 100 b

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

Zuzka bola výborná študentka, ktorá sa vo výskumnom projekte zaoberala štúdiom tvorby komplexov iónov lantanidov v oxidačnom stave (III) s novopripravenými ligandmi. Jedného dňa sledovala absorpciu žiarenia UV-VIS v sústave Ce(III) s istým zvlášť slabým komplexačným ligandom pomocou spektrofotometra. Všimla si, že na konci 12-hodinového experimentu sa v uzavretej kyvete vytvorili malé bublinky. Čoskoro zistila, že na to, aby spozorovala tvorbu bubliniek, nie je prítomnosť ligandu potrebná a pokračovala v svojich experimentoch s okysleným roztokom CeCl₃. Bublinky sa netvorili, keď bol roztok vo vypnutom spektrofotometri. Potom Zuzka použila malú kremennú banku, do ktorej ponorila chloridovú iónovoselektívnu elektródu a tiež odoberala pravidelne vzorky na spektrofotometrické meranie. Okalibrovala chloridovú iónovoselektívnu elektródu pomocou dvoch rôznych roztokov NaCl a získala nasledujúce výsledky:

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

- a) Napište vzťah pre výpočet koncentrácie chloridových iónov neznámej vzorky na základe napätia elektródy (E).

[Cl⁻] =

Zuzka tiež určila molový absorpčný koeficient pre Ce³⁺ ($\epsilon = 35,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pri 295 nm a pre istotu tiež pre Ce⁴⁺ ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- b) Napište vzťah pre výpočet koncentrácie Ce³⁺ z výsledkov merania absorbancie pri 295 nm (A) v roztoku, ktorý obsahuje CeCl₃ (hrúbka kyvety: 1,000 cm).

[Ce³⁺] =

Zuzka pripravila roztok, v ktorom bola koncentrácia CeCl₃ 0,0100 mol/dm³ a koncentrácia HCl 0,1050 mol/dm³. Experiment začala zapnutím UV výbojky. HCl neabsorbuje pri 295 nm.

- c) Aké počiatkové hodnoty absorbancie a napätia sa očakávali?

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

$E =$

Meno:

Kód študenta: SVK-

Pred kvantitatívnym experimentom Zuzka zachytávala vytvorený plyn do starostlivo zneutralizovaného roztoku metyloranže (acido-bázický a redoxný indikátor). Hoci pozorovala bublinky prechádzajúce roztokom, sfarbenie sa nezmenilo a nezmizlo ani počas jedného dňa.

- d) Uvedte vzorce dvoch plynov, zložených z prvkov ožarovanej vzorky, ktoré nemôžu byť prítomné v sústave na základe uvedených výsledkov tohto experimentu.

Počas kvantitatívneho experimentu Zuzka pravidelne zaznamenávala absorbciu a hodnoty napätia. Presnosť spektrofotometrického merania je $\pm 0,002$ a presnosť merania napätia 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) Odhadnite priemernú rýchlosť zmeny koncentrácií Ce^{3+} , Cl^- a H^+ .

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

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

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

Nasledujúci deň Zuzka použila intenzívny monochromatický lúč žiarenia (254 nm) s výkonom 0,0500 W. Toto žiarenie prechádzalo cez 5-cm dlhý kremenný fotoreaktor naplnený rovnakým kyslým roztokom CeCl_3 , ako používala predtým. Odmerala molový absorpčný koeficient pre Ce^{3+} ($\varepsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pri 254 nm.

- f) Aké percento žiarenia sa absorbovalo pri tomto experimentálnom usporiadaní?

Zariadenie jej umožňovalo viesť plyn najprv cez sušiacu trubicu, kde sa odstránili stopy vodnej pary a potom do uzavretej komôrky, ktorej objem bol 68 cm^3 . Komôrka bola vybavená veľmi presným manometrom a zapaľovačom. Najprv naplnila komôrku suchým argónom. V komôrke sa dosiahol tlak 102165 Pa. Potom začala ožarovať vzorku. Po 18,00 hodinách tlak dosiahol hodnotu 114075 Pa. Teplota zariadenia bola $22,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Meno:

Kód študenta: SVK-

g) Určte látkové množstvo plynu zachyteného v komôrke.

n_{plyn} :

Vtedy Zuzka vypla ožarovanie a stlačila tlačidlo zapaľovača. Keď sa komôrka ochladila na počiatočnú teplotu, konečný tlak bol 104740 Pa.

Napište vzorec(vzorcu) vytvoreného a zachyteného plynu(plynov) a uvedte vyčíslenú rovnicu pôvodnej chemickej reakcie prebiehajúcej pri ožiarení.

Plyn(plyny):

Reakcia:

h) Aký by bol konečný tlak po zapálení, ak by sa komôrka plnila počas 24 hodín pred zapálením?

$p =$

i) Určte kvantový výťažok tvorby produktu v Ce(III) roztoku.

Výpočet:

Kvantový výťažok:

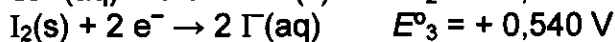
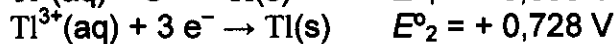
Úloha 9

6 b z celkových 100 b

9a	9b	9c	9d	Úloha 9
12	21	15	9	57 pb

Tárium existuje v dvoch rôznych oxidačných stupňoch: Tl^+ a Tl^{3+} . Vo vodných roztokoch jodidové ióny reagujú s jód, pričom sa tvoria trijodidové ióny (I_3^-).

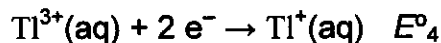
Dané sú štandardné redoxné potenciály reakcií:



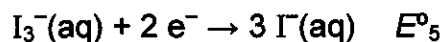
Rovnovážna konštanta reakcie $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$ je $K_1 = 0,459$.

V celej úlohe uvažujte teplotu 25 °C.

a) Vypočítajte redoxný potenciál pre nasledujúce reakcie:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Napište empirické vzorce všetkých teoreticky možných neutrálnych zlúčenín, ktoré obsahujú jeden ión tálitý alebo tálny a ako anión(anióny) istý počet jodidových alebo trijodidových iónov, alebo ich kombinácie.

Meno:

Kód študenta: SVK-

Jeden z týchto empirických vzorcov patrí dvom rôznym zlúčeninám. Napište ho?

Ktorá z týchto dvoch zlúčenín (izomérov) je na základe štandardných redoxných potenciálov stabilná za štandardných podmienok? Napište iónovú rovnicu izomerizácie menej stabilného izoméru jodidu tália.

Stabilnejší izomér:

Izomerizácia:

Túto rovnováhu môže posunúť tvorba komplexov. Celková konštanta tvorby komplexu pre reakciu $Tl^{3+} + 4 I^- \rightarrow TlI_4^-$ je $\beta_4 = 10^{35,7}$

c) Napište iónovú reakciu, ktorá prebieha, keď sa do roztoku stabilnejšieho izoméru jodidu tália pridá prebytok KI. Vypočítajte rovnovážnu konštantu pre túto reakciu.

Reakcia:

Výpočet:

K_2 :

Ak sa do roztoku stabilnejšieho izoméru pridá silná zásada, vyzráža sa čierna látka. Po odstránení vody z tejto zrazeniny získaný zvyšok obsahuje 89,5 hmot. % tália.

d) Napište empirický vzorec tejto zlúčeniny. Uveďte svoje výpočty. Napište vyčíslenú rovnicu pre reakciu jej vzniku.

Výpočet:

Meno:

Kód študenta: SVK-

Vzorec:

Rovnica: