

Zabawy w Chemika

Pewien odważny chemik zamierzał zrobić coś wystrzałowego; rozpuścił więc 5.00g pierwiastka **A** w nadmiarze gorącego roztworu $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Młody chemik spostrzegł, iż zaczął wydzielać się gaz **B**, o dziwnym, nieznanym mu dotąd zapachu. Postanowił więc zmierzyć jego objętość. Niestety nie udało mu się tego dokonać ponieważ wcześniej padł na posadzkę.

Przyszedł więc drugi chemik – eksperymentator i zafascynowany pracą poprzednika kontynuował doświadczenie, odczytując tym samym objętość wydzielonego gazu równą: $V = 0,57\text{dm}^3$. W temperaturze 300K , pod ciśnieniem 1000hPa .

Podczas próby ostrożnego odparowania roztworu do sucha nastąpił gwałtowny, flame-zdrój®, zapłon mieszaniny reakcyjnej, który uszkodził chemika – eksperymentalnika. Jako, że był on zdolny, udało mu się zapisać nazwę związku, który wywołał zapłon na kartce. Niestety, karteczka spłonęła pozostawiając tylko niewiadomą **C**. Wreszcie wkroczył trzeci, roztropny chemik i od razu wykonał badania rentgenograficzne oraz spektroskopowe analitu. Po 2 tygodniach(jako że pracował na jednym z krakowskich Uniwersytetów), otrzymał wyniki, wyciągając następujące wnioski:

- w wyniku reakcji substancji **A** z wodnym roztworem wody barytovej powstała sól **D** o następującym składzie procentowym:

$51,3\% \text{Ba}$ $24,0\% \text{O}$ $1,5\% \text{H}$ resztę stanowił pierwiastek **A**.

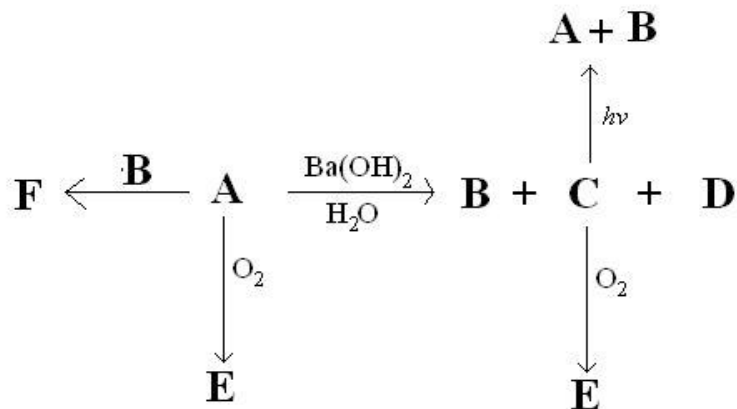
- powstała również substancja **C** będąca cieczą w temperaturze pokojowej, zbudowana z cząsteczek o symetrii C_{2v} , (identycznej z symetrią np. B_2H_6 .)

Po wyizolowaniu soli strącono jony baru i otrzymano $13,4\text{g}$ BaSO_4

Roztropny chemik wykonał również kontrolowaną reakcję spalania substancji **A** na powietrzu i otrzymał ten sam związek **E** jak w przypadku samozapłonu substancji **C**.

Co więcej, opracował on również metodę neutralizacji gazu **B** przy użyciu substancji **A** otrzymując związek **F** w postaci żółtego proszku, który nie wykazywał już właściwości łatwopalnych (palne+palne => niepalne =D). Stosunek masy molowej związku **E** do masy związku **F** wynosi $142:189$, a przy rozkładzie termicznym 2 mol związku **F** wydzielą się $134,4\text{dm}^3$ wodoru odmierzonego w warunkach normalnych.

Oto schemat powyższych reakcji:



Polecenia:

- a. Podaj wzory sumaryczne substancji **A-F**, odpowiedzi uzasadnij odpowiednimi obliczeniami. (8pkt)
- b. Zapisz zbilansowane równania reakcji opisanych chemogramem. (6pkt)
- c. Podaj masę otrzymanej substancji **C** (3pkt)
- d. Omów budowę anionu soli **D**. W tym celu narysuj jego wzór kreskowy. Od jakiego kwasu pochodzi anion tej soli? Co można powiedzieć o zdolnościach protonodonorowych tego kwasu? (3pkt)
- e. *Jak nazywali się Chemicy?! :) (0,05pkt)

Kompleks rzadkiego metalu

Metal M poddano reakcji z tlenem otrzymując jasnożółty tlenek M_2O_7 . Następnie do układu reakcyjnego wprowadzono nadmiar gazowego tlenku węgla w wyniku czego powstał związek kompleksowy X (metal M uległ redukcji na niższy stopień utlenienia). Po wyizolowaniu kompleksu X, poddano go działaniu wolnego jodu. Otrzymano nowy produkt Y.

Analizując związek Y stwierdzono, że z 2.00g substancji można wytrącić 1,10g jodku srebra. Po dokonaniu analizy spaleniowej zanotowano, iż związek Y zawiera 11,3% C. Analiza rentgenograficzna dostarczyła informacji o obecności środka symetrii w cząsteczce, trzech płaszczyzn symetrii oraz trzech osi symetrii.

Polecenia:

- a. Podaj wzór metalu M, oraz związków X, Y. (5pkt)
- b. Zapisz równania opisanych przemian. (5 pkt)
- c. Jaki charakter ma ligand jodkowy w kompleksie Y? (1pkt)
- d. Z jakich figur geometrycznych możemy złożyć model kompleksu Y? (1pkt)

Struktura i trwałość związków kompleksowych

Trwałość związków kompleksowych jest znormalizowana przez tzw. Regułę 18 elektronów, która mówi:

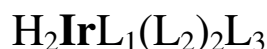
Stabilny kompleks tworzy się wtedy, gdy suma elektronów dostarczonych do układu przez ligandy i atomy centralne wystarcza do zapelnienia wszystkich podpowłok elektronowych danego atomu centralnego.

Ogólne zasady mówią, że wiązania metal-metal, oraz ligandy halogenkowe dostarczają po jednym elektronie do układu, wiązanie metal – CO dostarcza dwóch elektronów. Niektóre ligandy, jeżeli to konieczne mogą „dzielić” się swoimi elektronami między dwa atomy centralne w przypadku kompleksów wielordzeniowych. Takimi ligandami są np. CO i Cl-, Br-, I-. Cząsteczka CO w standardowym połączeniu koordynacyjnym przyjmuje hybrydyzację sp i dostarcza dwóch elektronów do atomu centralnego. W przypadku gdy to konieczne, może nastąpić rehybrydyzacja do układu sp² i utworzenie wiązania mostkowego rozdzielającego po jednym elektronie do każdego z atomów centralnych.

- A. Jeżeli potraktujemy czteroocian dimolibdenu metylolitem(CH₃Li⁺) w temperaturze suchego lodu, otrzymamy niezwykle dziwny związek kompleksowy o wzorze: [Mo₂(CH₃)₈]²⁻.

Polecenia:

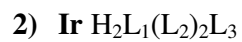
- a. Stosując zasadę 18 elektronów oceń trwałość powyższego związku. (4pkt)
 b. Jaka jest krotność wiązania Mo-Mo? W takim razie, jakie orbitale atomowe są wykorzystane do jego utworzenia? (2pkt)
 B. Pewien związek kompleksowy Irydu znalazł zastosowanie jako „magazyn wodoru” i jest wykorzystywany do łagodnej redukcji w chemii organicznej. Opierając się o poniższe informacje odpowiedz na polecenia a-b:



- prosty ligand L₁ można zidentyfikować wprowadzając do kompleksu stężony kwas siarkowy (VI) oraz dichromian(VI) potasu. Powstaje ciemnoczerwona, dość lotna ciecz, którą oddestylowuje się do innego naczynia i alkalinizuje. Po dodaniu nadtlenu wodoru powstaje nietrwały, niebieski nadtlenek chromu CrO₅.
- Ligand L₂ w stanie wolnym jest trującym, bezbarwnym gazem. Jedną z metod jego neutralizacji jest reakcja z białym I₂O₅, który pod wpływem wolnego związku L₂ brązowieje.
- Ligand L₃ w stanie niezwiązanym posiada 1 niesparowany elektron i równocześnie jest donorem 3 elektronów.
- Dimer liganda L₃ w stanie niezwiązanym posiada o 4 więcej elektronów niż cząsteczka powstająca w wyniku rozkładu cyjanku rtęci(II).
- Ligandy L₂ i L₃ w stanie niezwiązanym nie rozpuszczają się w wodzie.
- Ligand L₁ jest bardzo słabym reduktorem
- masa molowa kompleksu wynosi: 315,5 g/mol

Polecenia:

- a. Podaj wzory sumaryczne ligandów L₁, L₂, L₃, oraz rozważanego kompleksu. (6pkt)
 b. Który z wzorów reprezentuje trwalszą formę kompleksu:
 1) Ir (H₂)L₁(L₂)₂L₃,



Odpowiedź uzasadnij. (2pkt)

C. Związek Fe₂(CO)₉ wykazuje ciekawą, nietypową budowę.

Polecenia:

- a. Czy można powiedzieć coś o trwałości tego połączenia kompleksowego? (2pkt)
- b. Ile połączeń mostkowych zawiera cząsteczka tego kompleksu, zakładając że kompleks spełnia regułę 18 elektronów? (2pkt)

W sumie można uzyskać 50,05 pkt.