



ETAP III

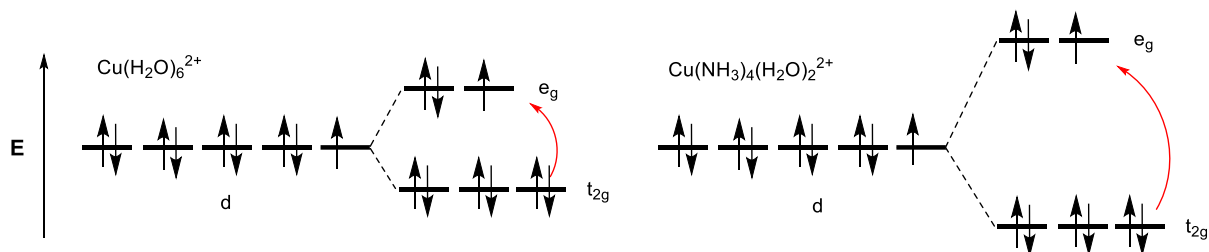
26.03.2022

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA I

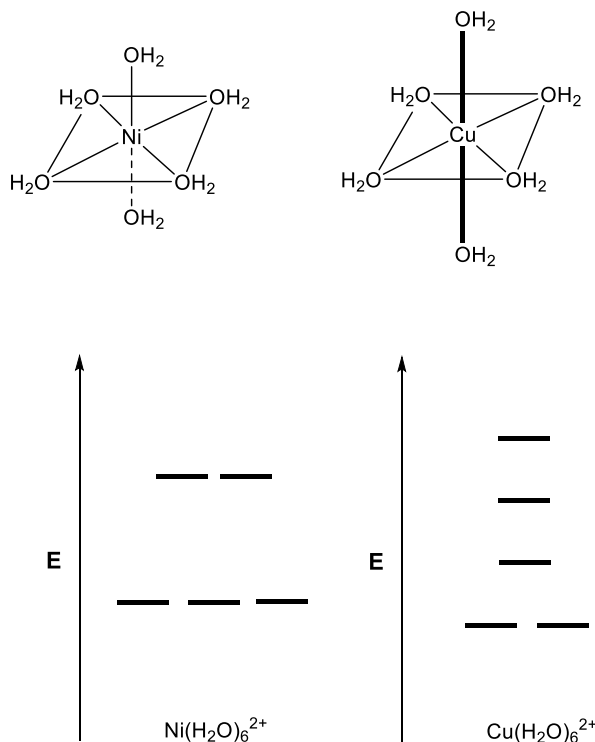
a. Kompleks $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ absorbuje światło o długości fali 610 nm, czyli światło pomarańczowe. Wobec tego spodziewany kolor kompleksu to niebieski.

b.



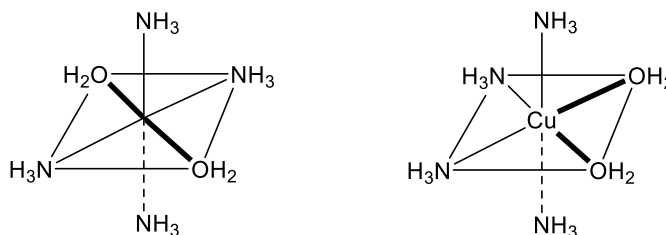
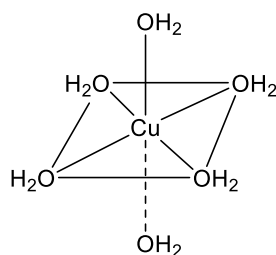
W obu kompleksach występuje taka sama liczba niesparowanych elektronów, więc wartości ich momentów magnetycznych będą zbliżone.

c. W przypadku kompleksu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (oraz innych oktaedrycznych kompleksów z nieparzystą liczbą elektronów na orbitalach e_g) mamy do czynienia z efektem Jahn-Tellera, czyli zmianą długości obydwu wiązań aksjalnych, co prowadzi do rozszczepienia orbitali e_g oraz t_{2g} i w efekcie, obniżenia energii takiego układu. Przykładem układu, gdzie tego efektu nie obserwujemy jest np. kompleks $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ z parzystą liczbą elektronów d .

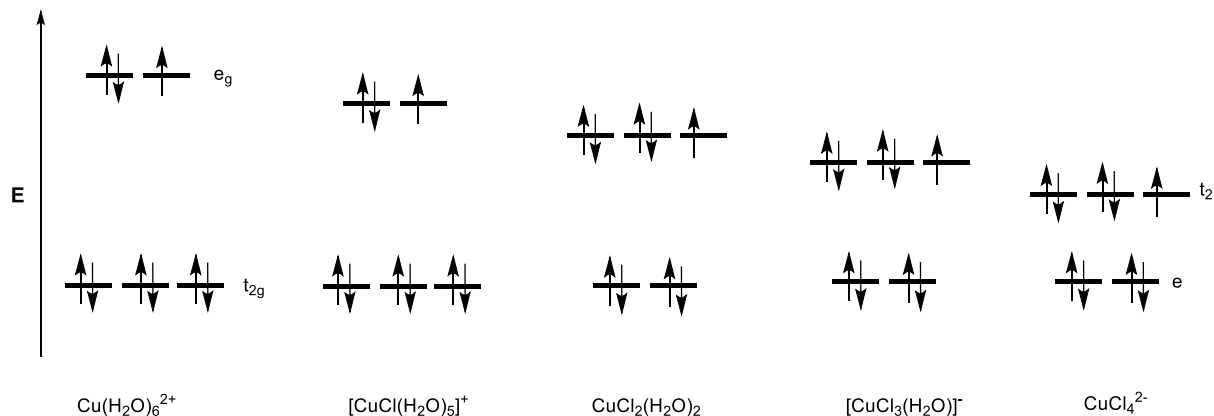


W przypadku kompleksu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, podobny schemat rozszczepienia orbitali jak w kompleksie $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ jest spowodowany zaburzeniem symetrii układu, co jest wynikiem obecności dwóch różnych ligandów.

- d.* Kompleks $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ma w porównaniu do $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ cztery ligandy bardziej rozszczepiające orbitale *d*, co oznacza większą przerwę energetyczną pomiędzy kluczowymi orbitalami. W związku z tym kompleks ten będzie absorbował światło o niższej długości fali. W tym konkretnym przypadku będzie to światło żółte, czyli kolor kompleksu będzie ciemnoniebieski, wpadający w fioletowy.
- e.* W kompleksie $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ izomeria nie występuje, natomiast $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ może mieć dwa izomery – *cis* oraz *trans*.



f.



(Powyższy schemat jest zgodny z prostą teorią pola krystalicznego; w rzeczywistości podobnie jak w podpunkcie *c*. wzajemne położenie orbitali molekularnych dla kompleksów zawierających dwa różne ligandy, takie jak np H_2O oraz Cl^- jest bardziej skomplikowane).

Ponieważ chlorki są ligandami słabego pola, wynikiem jest coraz mniejsze rozszczepienie orbitali. W przypadku kompleksów $\text{Cu}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $[\text{Cu}(\text{Cl})_3\text{H}_2\text{O}]^-$ oraz $[\text{Cu}(\text{Cl})_4]^{2-}$ mamy

dotatkowo do czynienia ze zmianą struktury kompleksów; następuje przejście z kompleksów oktaedrycznych do tetraedrycznych, co zmienia ułożenie orbitali.

Ponieważ kompleks $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ jest niebieski, a w rozważanym szeregu mamy coraz mniejsze rozszczepienie orbitali, czyli coraz mniejszą różnicę w energii pomiędzy orbitalami, mamy również absorbowanie fali o coraz większej długości. W związku z tym spodziewane kolory tych kompleksów to niebieski, zielony lub bezbarwny. (W rzeczywistości wszystkie te kompleksy zaczynając od $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$ są zielone lub zielonkawe.)

Punktacja:

<i>a.</i> Za podanie poprawnego koloru.	1 – 0 m.
<i>b.</i> Za poprawnie szkice orbitali. Za poprawne obsadzenie orbitali. Za poprawną odpowiedź.	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m 1 – 0 m.
<i>c.</i> Za poprawne odpowiedzi.	2 – 1 – 0 m.
<i>d.</i> Za poprawne poprawnych odpowiedzi i uzasadnienie.	2 – 1 – 0 m.
<i>e.</i> Za podanie poprawnych odpowiedzi. Za narysowanie poprawnych schematów.	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
<i>f.</i> Za narysowanie poprawnych schematów. Za poprawne obsadzenie orbitali. Za poprawne dopasowanie kolorów.	3 – 2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
RAZEM	20 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

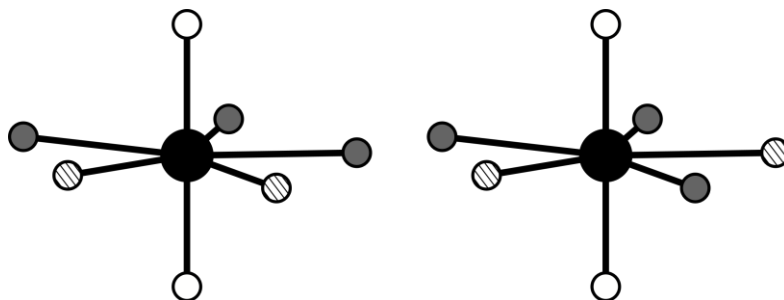
a. Wzór sumaryczny związku **A**: $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]\cdot\text{NH}_3$

Informacje podane w zadaniu pozwalają stwierdzić, że związek **A** ma wzór $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_x]\cdot\text{NH}_3$. x można obliczyć na podstawie zawartości masowej uranu:

$$\%_{\text{mas U}} = \frac{M_{\text{U}}}{M_{\text{U}} + 2M_{\text{O}} + 2M_{\text{F}} + (1 + x)M_{\text{NH}_3}} \cdot 100\%$$

Stąd $x = 3,0$ i wzór związku **A** to $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]\cdot\text{NH}_3$.

b. Wielościątkiem koordynacyjnym w drobinach uranylowych w związku **A** jest podwójna piramida o podstawie pięciokątnej. W przypadku mieszanego otoczenia ligandowego kationu uranylowego możliwa jest izomeria geometryczna. Dwa ligandy fluorkowe można rozmieścić w płaszczyźnie ekwatorialnej na dwa sposoby:



Atomy uranu, tlenu, azotu i fluoru zaznaczone są kołami odpowiednio czarnymi, białymi, szarymi i kreskowanymi.

- c. Struktury krystaliczne typu antyfluorytu, jak i chlorku sodu należą do układu regularnego i charakteryzują się siecią ściennie centrowaną F . W związku z regułą wygaszeń integralnych mówiącą, iż w obrazie dyfrakcyjnym pojawiają się jedynie refleksy, których wskaźniki Millera hkl są wszystkie parzyste bądź wszystkie nieparzyste, należy się spodziewać refleksów o następujących wskaźnikach Millera w miarę wzrastających wartości kątów 2θ : (111), (002), (022), (113), (222), (004) itd. Odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} w rodzinach płaszczyzn sieciowych dających refleksy przy zadanym kącie θ , gdy długość promieniowania rentgenowskiego wynosi λ , liczymy ze wzoru Wulfa-Braggów $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$. Równanie kwadratowe dla układu regularnego ma postać: $1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$, gdzie a oznacza parametr komórki elementarnej. Wobec tego stosunki odwrotności kwadratów odległości międzypłaszczyznowych dla danej fazy regularnej ściennie centrowanej równe są liczbom naturalnym 3, 4, 8, 11, 12, 16 itd. W celu przypisania refleksów do odpowiednich faz i przypisania im wskaźników konstruujemy następującą tabelę, w której obliczamy odległości międzypłaszczyznowe oraz odwrotności ich kwadratów:

Lp.	2θ /deg	d_{hkl} /Å	$1/d_{hkl}^2/1/\text{Å}^2$	(*)	(**)	(***)
1	10,012	8,8276	0,0128	3,00		
2	15,670	5,6506	0,0313	7,32	3,00	
3	18,114	4,8934	0,0418	9,76	4,00	
4	20,927	4,2415	0,0556	12,99	5,32	3,00
5	24,210	3,6733	0,0741	17,33	7,10	4,00
6	25,725	3,4603	0,0835	19,52	8,00	
7	28,342	3,1464	0,1010	23,61	9,68	5,45
8	29,234	3,0524	0,1073	25,09	10,28	5,79
9	30,264	2,9508	0,1148	26,85	11,00	
10	31,644	2,8252	0,1253	29,29	12,00	
11	34,503	2,5974	0,1482	34,65	14,20	8,00

Następnie w kolumnie oznaczonej (*) wpisujemy wyniki dzielenia odwrotności kwadratów odległości międzypłaszczyznowych przez wartość 0,0128 i mnożymy razy 3. Okazuje się, że w kolejnych wierszach nie otrzymujemy liczb zbliżonych do liczb naturalnych, co oznacza, że refleks (1) nie należy do żadnej z faz **B** ani **C**. W kolumnie oznaczonej (**) zapisujemy wyniki dzielenia wartości $1/d_{hkl}^2$ przez 0,0313 i mnożenia przez 3. Okazuje się, że w przypadku refleksów (2), (3), (6), (9) i (10) otrzymujemy liczby zbliżone do 3, 4, 8, 11 i 12, co oznacza, że należą one do jednej z faz regularnych ściennie centrowanych. W kolumnie

oznaczonej (***) powtarzamy wcześniejsze postępowanie biorąc jako dzielnik 0,0556, czyli $1/d_{hkl}^2$ pierwszego refleksu nie należącego do pierwszej z faz. Otrzymujemy liczby zbliżone do odpowiednich liczb naturalnych dla refleksów (4), (5) i (11), które pochodzą od drugiej fazy regularnej ściennie centrowanej. Zatem refleksy (1), (7) i (8) pochodzą od niezidentyfikowanej fazy lub faz.

W celu obliczenia stałych sieciowych a faz **B** i **C** zapisujemy kolejną tabelę ze wskaźnikami Millera i liczymy stałą sieciową ze wzoru kwadratowego dla układu regularnego.

Lp.	$(hkl)_1$	$(hkl)_2$	$a_1 / \text{Å}$	$a_2 / \text{Å}$
1				
2	(111)		9,787	
3	(200)		9,787	
4		(111)		7,347
5		(200)		7,347
6	(220)		9,787	
7				
8				
9	(113)		9,787	
10	(222)		9,787	
11		(220)		7,347
Wartość średnia:			9,787	7,347

Ze względu na to, że komórka elementarna typu NaCl zawiera 8 jonów, a komórka elementarna typu antyfluorytu 12 jonów, większa wartość stałej sieciowej dla fazy 1 pozwala stwierdzić, że odpowiada ona fazie **C** o strukturze typu antyfluorytu, a faza 2 odpowiada fazie **B**.

Podsumowując, refleksy (4), (5) i (11) pochodzą od fazy **B** o strukturze typu NaCl i stałej sieciowej równej 7,347 Å, refleksy (2), (3), (6), (9) i (10) pochodzą od fazy **C** o strukturze typu antyfluorytu i stałej sieciowej 9,787 Å, zaś refleksy (1), (7) i (8) pochodzą od niezidentyfikowanej fazy lub faz.

- d.* Na podstawie informacji podanych w zadaniu można stwierdzić, że faza **B** o strukturze typu NaCl jest jodkiem szukanego litowca **X**. Liczba koordynacyjna kationów i anionów w takiej strukturze wynosi 6, a odległość między kationami i anionami równa jest połowie długości krawędzi komórki elementarnej: $r_{X^+}(6) + r_{I^-}(6) = \frac{a}{2}$. Zatem $r_{X^+}(6) = \frac{7,347}{2} - 2,20 = 1,47\text{Å}$. Taka wartość promienia jonowego jest najbardziej zbliżona do promienia jonowego kationu rubidu przy liczbie koordynacyjnej 6, co pozwala zidentyfikować pierwiastek **X** jako rubid.

- e.* Wzory sumaryczne związków **B** i **C**

B RbI

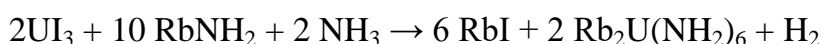
C Rb₂U(NH₂)₆

Z informacji podanych w zadaniu wynika, że w obu związkach występują kationy Rb⁺. Faza **B** ma strukturę typu NaCl, co w połączeniu z faktem, że w układzie reakcyjnym występują jony jodkowe, wskazuje na to, że jest to jodek rubidu. W związku **C** występują również kationy rubidu, a stosunek molowy kationów do anionów wynosi 2:1, ponieważ struktura tego związku wywodzi się ze struktury typu antyfluorytu. Można więc obliczyć masę molową związku **C**:

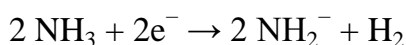
$$M = \frac{85,47}{0,338} \cdot 2 = 506 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Zakładając, że anion występujący w tym związku zawiera uran i biorąc pod uwagę to, że aniony są homoleptycznymi związkami kompleksowymi, masa molowa jednego liganda wynosi $(506 - 2 \cdot 85,47 - 238)/6 = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, co odpowiada ligandom amidkowym NH₂⁻. Wzór sumaryczny związku **C** ma zatem postać Rb₂[U(NH₂)₆].

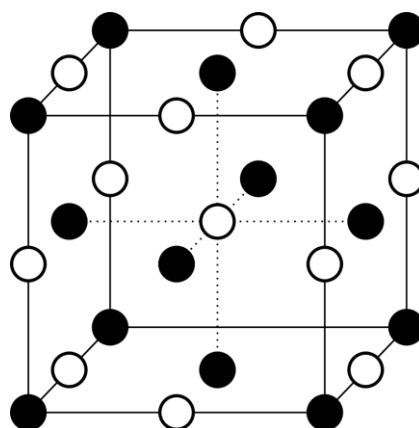
- f.* Ponieważ jodek uranu(III) zmieszano z amidkiem rubidu w stosunku molowym 1:5, a w związku **C** na jeden mol uranu przypada 6 moli anionów amidkowych można przypuszczać, że dodatkowe aniony amidkowe są generowane z amoniaku w wyniku jego redukcji, której produktem jest wodór:



Równania reakcji połówkowych:

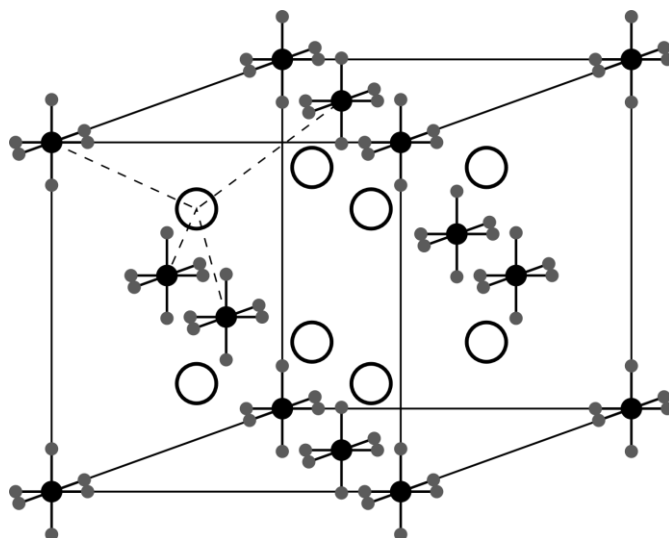


- g.* Komórka elementarna związku **B**:



Białe i czarne kulki oznaczają odpowiednio kationy rubidu i aniony jodkowe. Możliwe jest również odwrotne przypisanie kolorów kul do jonów, bo struktura typu NaCl jest symetryczna ze względu na permutację kationów i anionów.

Komórka elementarna związku **C**:



Struktura związku **C** wywodzi się ze struktury typu antyfluorytu. Aniony $U(NH_2)_6^{2-}$ zajmują pozycje w wierzchołkach i na środkach ścian komórki elementarnej, a kationy rubidu znajdują się w środkach ośmiu sześcianów, na które można podzielić komórkę elementarną, łącząc ze sobą środki przeciwległych krawędzi i środki przeciwległych ścian. Rubid, uran i azot zaznaczone są kulkami odpowiednio białymi, czarnymi i szarymi. Jest to struktura typu K_2PtCl_6 . W powyższym modelu nie uwzględniono położenia atomów wodoru, do wyznaczenia których należałoby zastosować dyfrakcję promieniowania neutronowego, a nie rentgenowskiego. Spowodowane jest to tym, że atomy wodoru słabo rozpraszają promieniowanie rentgenowskie.

Punktacja:

<i>a.</i> Za podanie poprawnego wzoru związku A . Za poprawne uzasadnienie i obliczenia.	1 – 0 m. 1 – 0 m.
<i>b.</i> Za poprawne narysowanie dwóch izomerów geometrycznych.	2 – 1 – 0 m.
<i>c.</i> Za poprawne obliczenie d_{hkl} . Za poprawne obliczenie $1/d_{hkl}$. Za poprawne przypisanie refleksów do fazy B , C i za wskazanie refleksów niezidentyfikowanych.	1 – 0 m. 1 – 0 m. 4 – 2 – 0 m.
<i>d.</i> Za poprawną relację między promieniami jonowymi i stałą sieciową. Za poprawne obliczenie promienia jonowego kationu. Za poprawną identyfikację pierwiastka X .	1 – 0 m. 1 – 0 m. 1 – 0 m.
<i>e.</i> Za poprawny wzór związku B i uzasadnienie. Za poprawny wzór związku C i uzasadnienie.	1 – 0,5 – 0 m. 3 – 2 – 1 – 0 m.
<i>f.</i> Za poprawne równanie reakcji i równania reakcji półkowych.	3×(1 – 0 m.)
<i>g.</i> Za poprawny szkic komórki elementarnej związku B . Za poprawny szkic komórki elementarnej związku C .	1 – 0 m. 3 – 2 – 1 – 0 m.
RAZEM	24 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

- a. Ponieważ rozważane izotopy ulegają przemianom α oraz SF, należy dostosować ogólne wyrażenia na aktywność: $A = \lambda N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} N$. Oznaczmy $\epsilon_{\text{SF}}^{244\text{Pu}}$ oraz $\epsilon_{\text{SF}}^{238\text{U}}$ jako % rozpadów zachodzących poprzez spontaniczne rozszczepienie a $\epsilon_{\alpha}^{244\text{Pu}}$ oraz $\epsilon_{\alpha}^{238\text{U}}$ jako % rozpadów zachodzących poprzez przemianę alfa.

W takim ujęciu otrzymujemy

dla ^{244}Pu :

$$A_{\text{cał.}}^{244\text{Pu}} \cdot \frac{\epsilon_{\text{SF}}^{244\text{Pu}}}{100\%} = \lambda_{\text{SF}}^{244\text{Pu}} \cdot N_{244\text{Pu}} \quad \text{oraz} \quad A_{\text{cał.}}^{244\text{Pu}} \cdot \frac{\epsilon_{\alpha}^{244\text{Pu}}}{100\%} = \lambda_{\alpha}^{244\text{Pu}} \cdot N_{244\text{Pu}}$$

a dla ^{238}U :

$$A_{\text{cał.}}^{238\text{U}} \cdot \frac{\epsilon_{\text{SF}}^{238\text{U}}}{100\%} = \lambda_{\text{SF}}^{238\text{U}} \cdot N_{238\text{U}} \quad \text{oraz} \quad A_{\text{cał.}}^{238\text{U}} \cdot \frac{\epsilon_{\alpha}^{238\text{U}}}{100\%} = \lambda_{\alpha}^{238\text{U}} \cdot N_{238\text{U}}$$

Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$T_{1/2(\text{SF})}^{244\text{Pu}} = T_{1/2(\alpha)}^{244\text{Pu}} \cdot \frac{\epsilon_{\alpha}^{244\text{Pu}}}{\epsilon_{\text{SF}}^{244\text{Pu}}} = 8,08 \cdot 10^7 \text{ lat} \cdot \frac{99,879\%}{0,121\%} = \mathbf{6,67 \cdot 10^{10} \text{ lat}}$$

$$T_{1/2(\text{SF})}^{238\text{U}} = T_{1/2(\alpha)}^{238\text{U}} \cdot \frac{\epsilon_{\alpha}^{238\text{U}}}{\epsilon_{\text{SF}}^{238\text{U}}} = 4,468 \cdot 10^9 \text{ lat} \cdot \frac{100\%}{5,45 \cdot 10^{-5}\%} = \mathbf{8,20 \cdot 10^{15} \text{ lat}}$$

- b. Ponieważ znamy objętość ksenonu-136, możemy obliczyć liczbę atomów tego izotopu w 1g próbki:

$$N_{\text{Xe}} = \frac{pV}{RT} \cdot N_A = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 110 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273,15 \text{ K}} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{at.}}{\text{mol}}$$

$$= 2,955 \cdot 10^9 \text{ atomów}$$

Wiemy, że masa uranu-238 w próbce wynosi 0,5 $\mu\text{g/g}$ skały. Znając masę atomową tego izotopu oraz liczbę Avogadra, możemy policzyć liczbę atomów tego izotopu w 1g próbki:

$$N_{\text{U}} = \frac{m}{M} N_A = \frac{0,5 \cdot 10^{-6} \text{ g}}{238,05 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{atomów}}{\text{mol}} = 1,265 \cdot 10^{15} \text{ atomów}$$

Cały $^{136}_{\text{SF}}\text{Xe}$ pochodzi od plutonu-244:

$$N(^{136}_{\text{SF}}\text{Xe}) = (N_{\text{Pu}})_{t=0} \cdot \left[\frac{\lambda_{\text{Pu}}(\text{SF})}{\lambda_{\text{Pu}}(\alpha)} \right] \cdot \frac{\eta_{\text{Xe-136}}(\text{Pu})}{100\%}$$

$$(N_{\text{Pu}})_{t=0} = N(^{136}_{\text{SF}}\text{Xe}) \cdot \left[\frac{T_{1/2 \text{ Pu}}(\text{SF}) \cdot 100\%}{T_{1/2 \text{ Pu}}(\alpha) \cdot \eta_{\text{Xe-136}}(\text{Pu})} \right]$$

$$(N_{\text{Pu}})_{t=0} = 2,955 \cdot 10^9 \text{ atomów} \cdot \frac{6,67 \cdot 10^{10}}{8,08 \cdot 10^7 \cdot 0,063} = \mathbf{3,872 \cdot 10^{13} \text{ atomów}}$$

Wiemy, jaka była początkowa proporcja liczby atomów ^{244}Pu do ^{238}U . Równała się ona 0,015. Początkowa zawartość uranu-238 w próbce wynosiła więc:

$$(N_{\text{U}})_{t=0} = \frac{3,872 \cdot 10^{13} \text{atomów}}{0,015} = 2,581 \cdot 10^{15} \text{atomów}$$

Mając liczbę jąder uranu dla $t=0$ i obecnie, możemy obliczyć wiek skały: $\frac{U_t}{U_{t=0}} = e^{-\lambda(\alpha) \cdot t}$.

Po podstawieniu danych do zlogarytmowanego równania otrzymujemy: $t = -\frac{1}{\lambda(\alpha)} \ln\left(\frac{U_t}{U_{t=0}}\right)$

$$t = -\frac{4,468 \cdot 10^9 \text{lat}}{\ln 2} \ln\left(\frac{1,265 \cdot 10^{15} \text{atomów}}{2,581 \cdot 10^{15} \text{atomów}}\right) = \mathbf{4,60 \text{ mld lat}}$$

- c. W celu obliczenia liczby atomów Xe-136 powstających z rozpadu U-238 korzystamy ze wzoru:

$$N_{^{136}\text{Xe}(\text{U})}^{\text{obecnie}} = N_{^{238}\text{U}}^{\text{obecnie}} \cdot \left[e^{(\lambda_{^{238}\text{U}}(\alpha) \cdot t)} - 1 \right] \cdot \left[\frac{\lambda_{^{238}\text{U}}(\text{SF})}{\lambda_{^{238}\text{U}}(\alpha)} \right] \cdot \frac{\eta_{\text{Xe-136}(\text{U})}}{100\%}$$

Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$N_{^{136}\text{Xe}(\text{U})}^{\text{obecnie}} = 1,265 \cdot 10^{15} \text{atomów} \cdot \left[e^{\left(\frac{\ln 2}{4,468 \cdot 10^9 \text{lat}} \cdot 4,59 \cdot 10^9 \text{lat}\right)} - 1 \right] \cdot \left(\frac{4,468 \cdot 10^9 \text{lat}}{8,20 \cdot 10^{15} \text{lat}} \right) \cdot \frac{5,8\%}{100\%}$$

$$N_{^{136}\text{Xe}(\text{U})}^{\text{obecnie}} = 4,15 \cdot 10^7 \text{atomów}$$

$$\%N_{\text{U}}(^{136}_{\text{SF}}\text{Xe}) = \frac{N_{\text{U}}(^{136}_{\text{SF}}\text{Xe})}{N_{\text{cał.}}(^{136}_{\text{SF}}\text{Xe})} \cdot 100\% = \frac{4,15 \cdot 10^7 \text{atomów}}{2,955 \cdot 10^9 \text{atomów}} \cdot 100\% = \mathbf{1,4\%}$$

- d. Znając dokładny wiek skały księżycowej oraz obecnie obserwowaną ilość uranu w próbce, możemy obliczyć jego zawartość w momencie formowania się skały: $U_{t=0} = U_t \cdot e^{\lambda(\alpha) \cdot t}$.

Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$U_{t=0} = 1,265 \cdot 10^{15} \text{at.} \cdot e^{\left(\frac{\ln 2}{4,468 \cdot 10^9 \text{lat}} \cdot 4,59 \cdot 10^9 \text{lat}\right)} = 2,578 \cdot 10^{15} \text{at.}$$

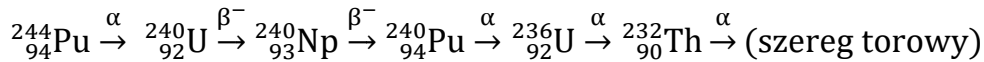
Znając proporcję liczby jąder ^{244}Pu do ^{238}U dla $t=0$, możemy obliczyć początkową zawartość plutonu-244 w próbce:

$$(N_{\text{Pu}})_{t=0} = 0,015 \cdot U_{t=0} = 0,015 \cdot 2,578 \cdot 10^{15} \text{at.} = \mathbf{3,867 \cdot 10^{13} \text{at.}}$$

- e. Jeśli $\Delta A = 208 - 244 = -36$ to spośród znanych rozpadów tylko rozpad alfa wiąże się ze zmianą liczby masowej. Tak więc całkowita liczba rozpadów alfa równa się 9 (ponieważ $9 \times 4 = 36$). Jednocześnie przy 9 rozpadach alfa $\Delta Z = -18$. Z tego wniosek, że brakującymi rozpadami jest 6 rozpadów beta minus – każdy z nich powoduje powstanie izotopu pierwiastka przesuniętego o 1 w prawo w stosunku do izotopu ulegającego rozpadowi, $\Delta Z = -18 + 6 = -12$, ale bez zmiany liczby masowej.

W analogiczny sposób dochodzimy do liczby przemian alfa zachodzących podczas powstawania toru-232 (a tym samym do liczby powstających atomów helu).

Początek szeregu wygląda następująco (jego zapisanie nie jest oczywiście wymagane):



Całkowita liczba rozpadów alfa to 9 z czego 3 przypadają na przemiany: ${}_{94}^{244}\text{Pu} \xrightarrow{3\alpha} {}_{90}^{232}\text{Th}$.

Jeśli plutonu-244 było początkowo $3,867 \cdot 10^{13}$ atomów to ulegając przemianom do toru-232 otrzymaliśmy: $(N_{\text{He}})_{\text{Pu-Th}} = 3 \cdot 3,867 \cdot 10^{13} \text{ atomów} = 1,160 \cdot 10^{14} \text{ atomów helu}$.

Wiadomo, że liczba atomów toru-232 stanowi 80% początkowej liczby atomów plutonu-244:

$$(N_{\text{Th}})_{\text{obecnie}} = 0,80 \cdot 3,867 \cdot 10^{13} \text{ atomów} = 3,094 \cdot 10^{13} \text{ atomów}$$

Rozpadowi promieniotwórczemu uległo więc:

$$(N_{\text{Th}})_{\text{rozp.}} = (N_{\text{Pu}})_{t=0} - (N_{\text{Th}})_{\text{obecnie}} = 7,73 \cdot 10^{12} \text{ atomów}$$

Liczba atomów helu, która powstała w tym procesie równa się (w szeregu torowym na 1 atom Th-232 przypada 6 przemian alfa):

$$(N_{\text{He}})_{\text{Th-Pb}} = 6 \cdot 7,73 \cdot 10^{12} \text{ atomów} = 4,638 \cdot 10^{13} \text{ atomów}$$

Całkowita liczba atomów helu:

$$N_{\text{He}} = (N_{\text{He}})_{\text{Pu-Th}} + (N_{\text{He}})_{\text{Th-Pb}} = 1,160 \cdot 10^{14} \text{ at.} + 4,638 \cdot 10^{13} \text{ at.} = 1,6238 \cdot 10^{14} \text{ at.}$$

$$\frac{N_{\text{Xe}}}{N_{\text{Kr}}} = \frac{N_{244\text{Pu}}^0 \cdot \left[\frac{\lambda_{244\text{Pu}}(\text{SF})}{\lambda_{244\text{Pu}}(\alpha)} \right] \cdot \frac{\eta_{\text{Xe-136(Pu)}}}{100\%}}{N_{244\text{Pu}}^0 \cdot \left[\frac{\lambda_{244\text{Pu}}(\text{SF})}{\lambda_{244\text{Pu}}(\alpha)} \right] \cdot \frac{\eta_{\text{Kr-86(Pu)}}}{100\%}} = \frac{\eta_{\text{Xe-136(Pu)}}}{\eta_{\text{Kr-136(Pu)}}} = \frac{6,3}{1,2} = 5,25$$

Czyli liczba atomów Kr powstających z rozszczepienia Pu-244 jest równa:

$$N_{\text{Kr}} = \frac{1}{5,25} \cdot \frac{(100\% - 1,4\%)}{100\%} \cdot 2,955 \cdot 10^9 \text{ at.} = 0,555 \cdot 10^9 \text{ at.}$$

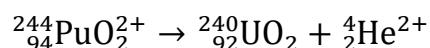
$$\begin{aligned} N_{\text{gazów(Pu)}} &= N_{\text{He}} + N_{\text{Xe}} + N_{\text{Kr}} \\ &= 1,6238 \cdot 10^{14} \text{ at.} + \frac{(100\% - 1,4\%)}{100\%} \cdot 2,955 \cdot 10^9 \text{ at.} + 0,555 \cdot 10^9 \text{ at.} \\ &\cong 1,6238 \cdot 10^{14} \text{ at.} \end{aligned}$$

$$\frac{V_{\text{gazów(Pu)}}}{V_{\text{Xe(cał.)}}} = \frac{N_{\text{gazów}}}{N_{\text{Xe}}} = \frac{1,6238 \cdot 10^{14} \text{ at.}}{2,955 \cdot 10^9 \text{ at.}} = 5,5 \cdot 10^4$$

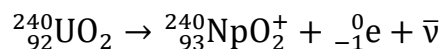
f. Jeśli spojrzymy na rozpad promieniotwórczy okiem chemika jądrowego to w równaniach przemian jądrowych należy uwzględnić powłoki elektronowe i stopnie utlenienia atomów pierwiastków.

W wyniku przemiany alfa emitowane jest jądro helu – chemik mógłby napisać, że kation He^{2+} .

Zapiszmy więc równanie przemiany jądrowej:



Powstający uran-240 występuje na +4 stopniu utlenienia. Następnie ulega on przemianie beta minus:



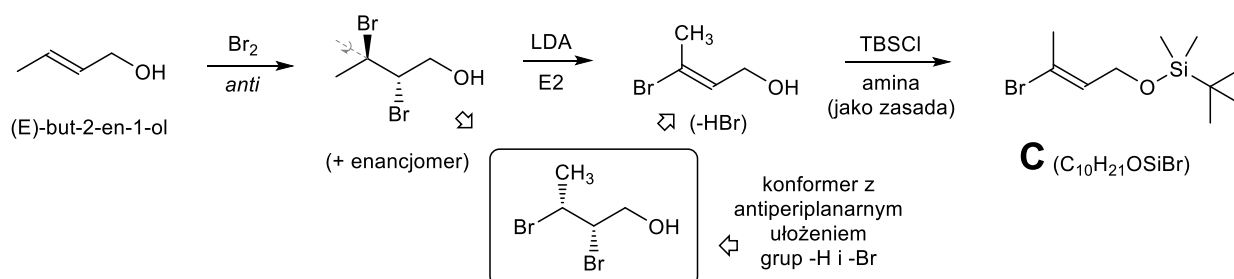
Neptun, w jonie neptunylowym(V), występuje na +5 stopniu utlenienia. Warto nadmienić, że tuż po przemianie jądrowej atomy izotopów potomnych mogą posiadać bardzo egzotyczne (niespotykane dla danego pierwiastka) stopnie utlenienia. Jest to więc często przejściowy stopień utlenienia a sama struktura jonów bywa bardzo nietrwała.

Punktacja:

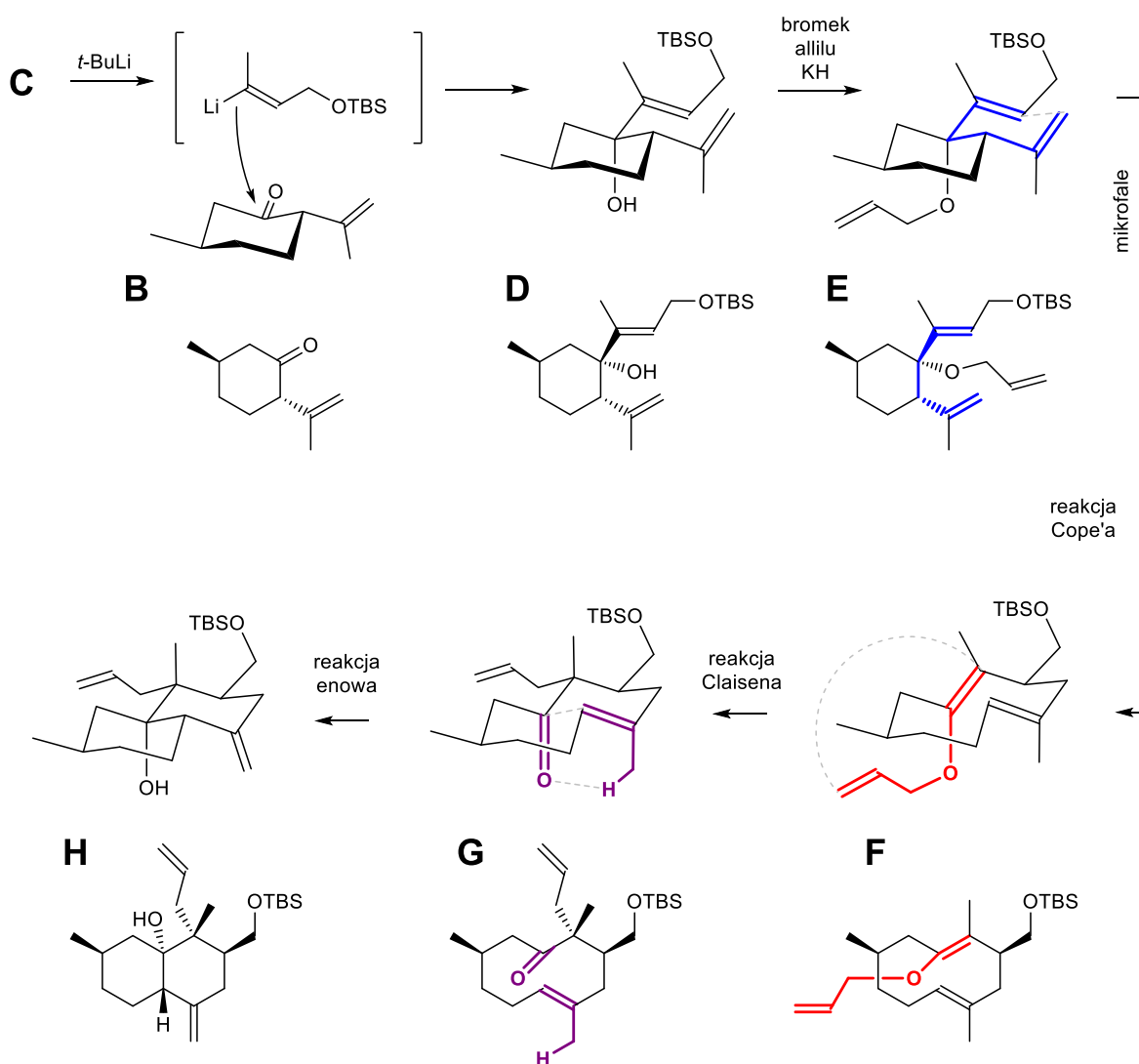
<i>a.</i> Za poprawne obliczenie okresów półtrwań ze względu na proces spontanicznego rozszczepienia obydwu izotopów.	3 – 2 – 1 – 0 m.
<i>b.</i> Za poprawne obliczenie wieku skały księżycowej.	4 – 3 – 2 – 1 – 0 m.
<i>c.</i> Za poprawne obliczenie % _{at.} Xe-136 powstałego z rozszczepienia jąder U-238.	2 – 1 – 0 m.
<i>d.</i> Za poprawne policzenie liczby atomów plutonu-244 w próbce.	2 – 1 – 0 m.
<i>e.</i> Za poprawne obliczenie proporcji objętości gazów $V_{\text{Pu(Xe+Kr+Kr)}}/V_{\text{całk.(Xe)}}$.	5 – 4 – 3 – 2 – 1 – 0 m
<i>f.</i> Za poprawne obliczenie stopnia utlenienia atomów izotopu Y.	2 – 1 – 0 m.
RAZEM	18 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

Synteza związku C



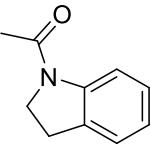
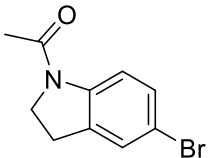
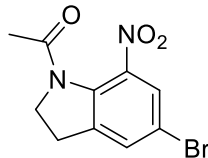
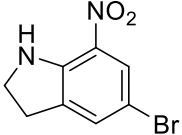
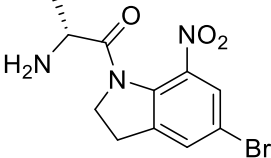
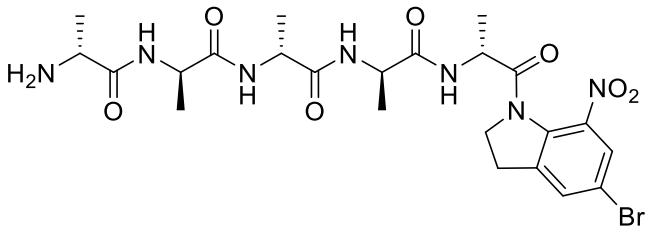
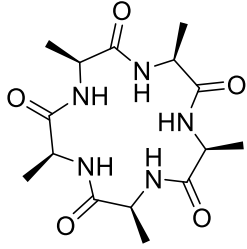
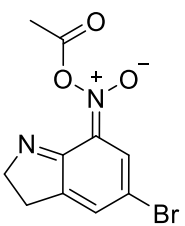
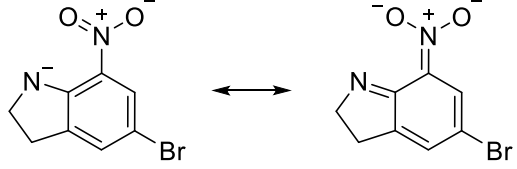
transformacje C → H



Punktacja:

<i>a.</i> Za narysowanie poprawnego wzoru strukturalnego każdego związku C – H .	6 × 1 m.
Za poprawne podanie stereochemii każdego związku C – H .	6 × 2 m.
RAZEM	18 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a.	A	B	C
			
	D	E	
			
	P		
			
P'			
			
b. Aktywna pochodna		Grupa opuszczająca	
			
c. Niskie stężenie substratu zmniejsza prawdopodobieństwo reakcji międzycząsteczkowej.			
d. Istnieją 32 stereoizomery związku P , oraz 8 stereoizomerów (4 pary enancjomerów) związku P' .			

Punktacja:

a. Za poprawne narysowanie wzorów szkieletowych związków A – E oraz P i P' .	7 × 1 m.
b. Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego aktywnej pochodnej.	1 m.
Za narysowanie grupy opuszczającej.	1 m.
c. Za podanie poprawnego wyjaśnienia.	1 m.
d. Za podanie poprawnej liczby izomerów związku P .	1 m.
Za podanie poprawnej liczby izomerów związku P' .	1 m.
RAZEM	12 m.