

40th International
Chemistry Olympiad

Teoretisk prøve

17. juli 2008
Budapest, Ungarn

Instruktioner

- Skriv dit navn og kode på hver side.
- Du har 5 timer til prøven. Start først når START-kommandoen gives.
- Brug kun den udleverede blyant og lommeregner.
- Alle svar skal skrives i de dertilhørende bokse. Svar skrevet uden for boksene vil ikke blive bedømt. Brug bagsiderne som kladdepapir.
- Skriv de relevante udregninger i boksene. Hvis du kun angiver facit uden mellemregninger for komplicerede opgaver får du ingen point.
- Når prøven er færdig lægges papirerne i den udleverede konvolut. Konvolutten må ikke lukkes.
- Du skal stoppe med at skrive straks når STOP-kommandoen lyder. Hvis du fortsætter i 3 minutter kan du blive diskvalificeret.
- Du må ikke forlade din plads før du har fået tilladelse til det.
- Prøven indeholder 26 sider.
- Du kan anmode om at se den officielle engelske version hvis der er uklarheder.

Konstanter og formler

Avogadros konstant:

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

Idealgasloven:

$$pV = nRT$$

Gaskonstanten:

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

Gibbsenergi:

$$G = H - TS$$

Faradays konstant:

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

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{celle}}$$

Plancks konstant:

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

Nernsts ligning:

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

Lysets hastighed:

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

Fotonenergien:

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

Celsius-skalaens nulpunkt:

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

Lambert-Beers lov:

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

Ved opskrivning af ligevægtsudtryk og konstanter regnes koncentrationer i M. Antag alle gasser er idealgasser.

Periodisk system med relative atommasser

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 -

Opgave 1

6%

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

Et fjols fra Sorø er kommet til at pille det meste af etiketten af en flaske med fortyndet vandig syre. Det eneste man kan læse er koncentrationen. Med et pH-meter blev koncentrationen af hydrogen-ioner målt. Det viste sig at koncentrationen af hydrogen-ioner var identisk med den formelle koncentration på etiketten.

- a) Angiv formler for fire syrer, som kunne have været i opløsningen. Antag her at pH ændrer sig med 1 enhed efter en ti gange fortynding.

--	--	--	--

- b) Kan det tænkes at flasken indeholder fortyndet svovlsyre?

Svovlsyre: $pK_{s2} = 1,99$

Ja Nej

Kun hvis du svarer ja skal du beregne (eller estimere) pH nedenfor. Vis dine udregninger.

pH:

Navn:

Kode: DEN-

c) Kan det tænkes at flasken indeholder fortyndet ethansyre?

Ethansyre: $pK_s = 4,76$

Ja Nej

Kun hvis du svarer ja skal du beregne (eller estimere) pH nedenfor. Vis dine udregninger.

pH:

Navn:

Kode: DEN-

- d) Kan det tænkes at flasken indeholder fortyndet EDTA (ethylendiamintetraethansyre)?
Du må lave fornuftige approximationer.

EDTA: $pK_{s1} = 1,70$, $pK_{s2} = 2,60$, $pK_{s3} = 6,30$, $pK_{s4} = 10,60$

Ja Nej

Hvis du svarer ja skal du beregne den formelle koncentration. Vis dine udregninger.

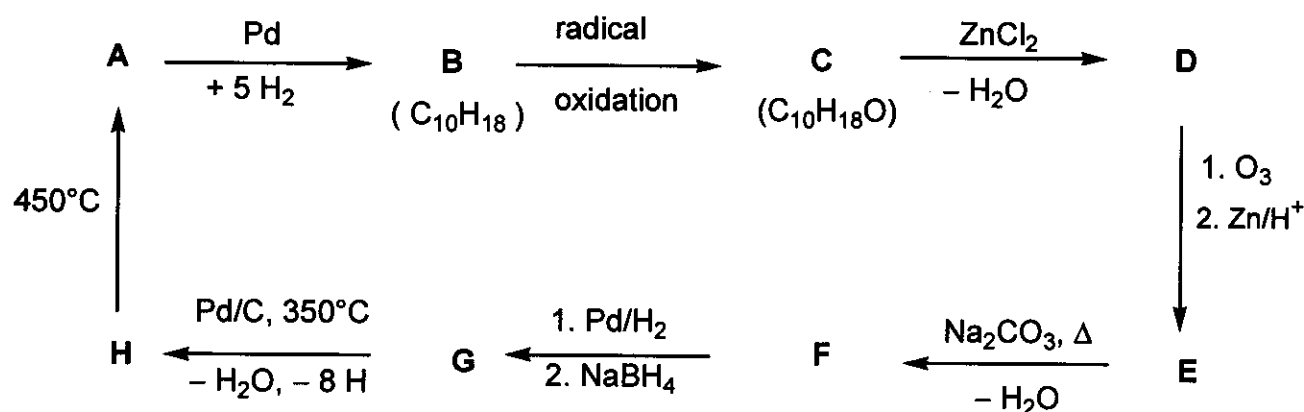
EDTA:

Opgave 2

7%

Opgave 2
18

Bestem strukturerne af forbindelserne A-H (angivelse af stereokemi er ikke nødvendigt), baseret på informationerne i det følgende reaktionsdiagram:



Hints:

- A er et velkendt, aromatisk carbonhydrid.
- En hexan-opløsning af C reagerer med natrium (gasudvikling observeres), men C reagerer ikke med kromsyre.
- ^{13}C NMR spektroskopi viser at D og E kun indeholder to slags CH_2 grupper.
- Når en opløsning af E opvarmes med natriumcarbonat, dannes først et ustabil intermediat, som efterfølgende dehydrerer og giver F.

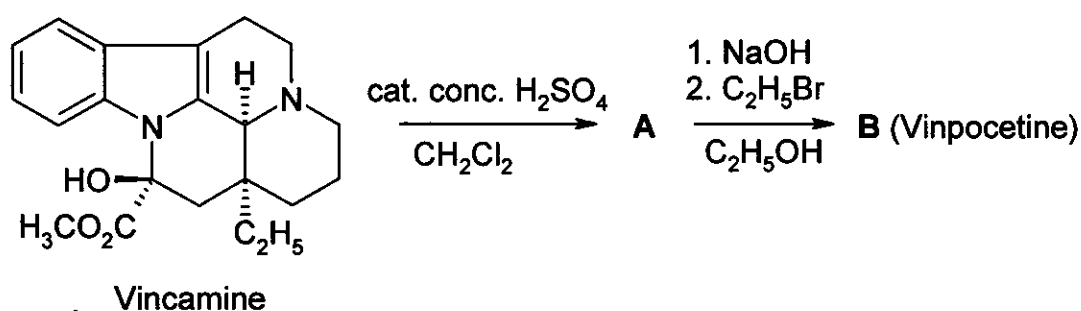
A	B	C	D
H	G	F	E

Opgave 3

6%

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

Vinpocetine (Cavinton®, Calan®) er et af de bedst sælgende lægemidler som er udviklet i Ungarn. Fremstillingen af dette lægemiddel sker fra naturstoffet (+)-vincamine ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), som isoleres fra vinplanten *vinca minor*. Omdannelsen af (+)-vincamine til vinpocetine sker i to trin som vist nedenfor.



Alle forbindelser (A til F) er enantiomerisk rene forbindelser.

- Grundstofsammensætningen af **A** er: C 74,97%, H 7,19%, N 8,33%, O 9,55%.
- **B** har 3 andre stereoisomerer.

a) Foreslå strukturer for mellemprodukt **A** og for vinpocetine (**B**).

A	B
----------	----------

Det er vigtigt at studere metabolismen af ethvert lægemiddel. Der er 4 primære metabolitter (omdannelsesprodukter) som alle dannes fra vinpocetine (**B**): **C** og **D** dannes ved enten hydrolyse eller hydreringsreaktioner, mens **E** og **F** er oxidationsprodukter.

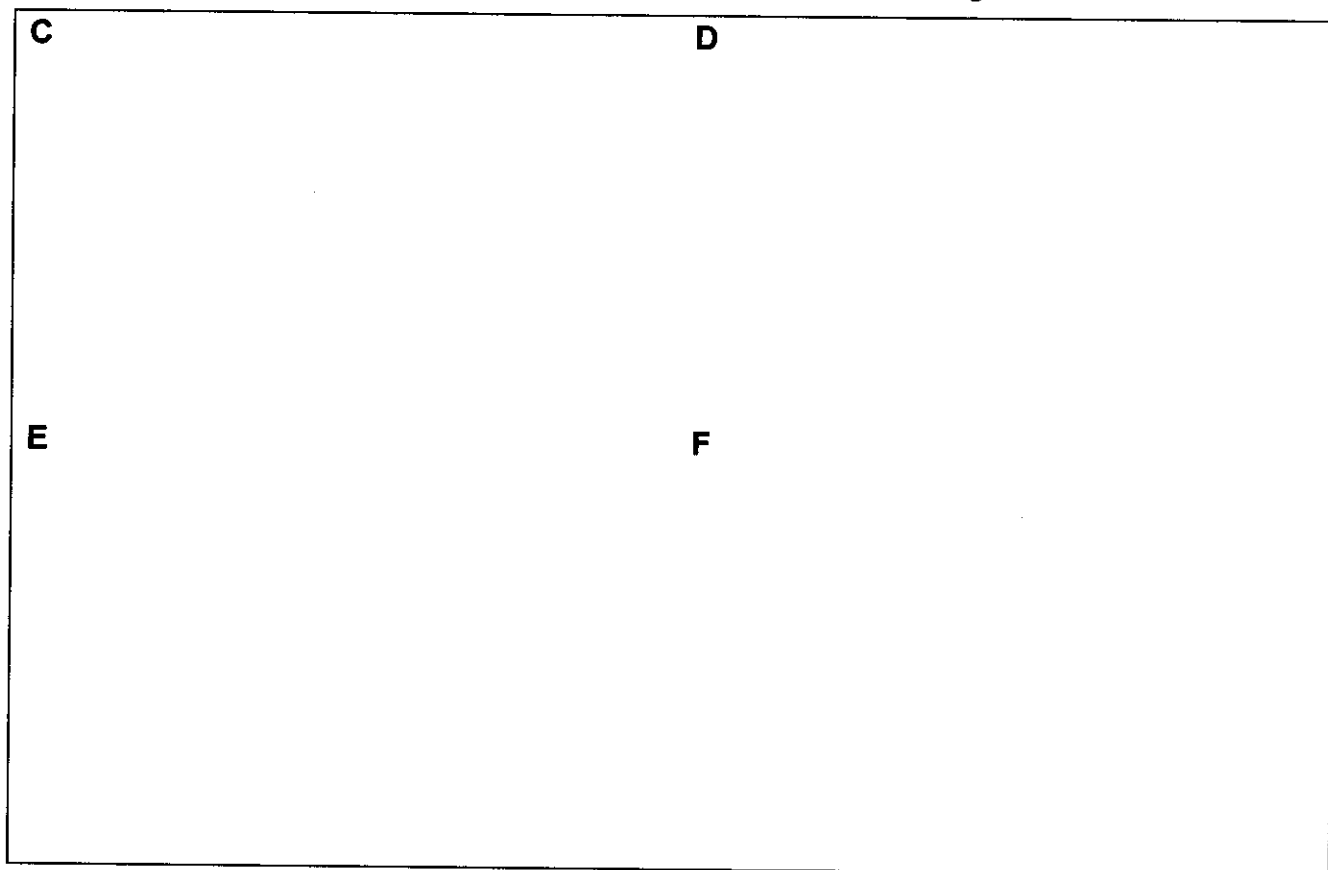
Navn:

Kode: DEN-

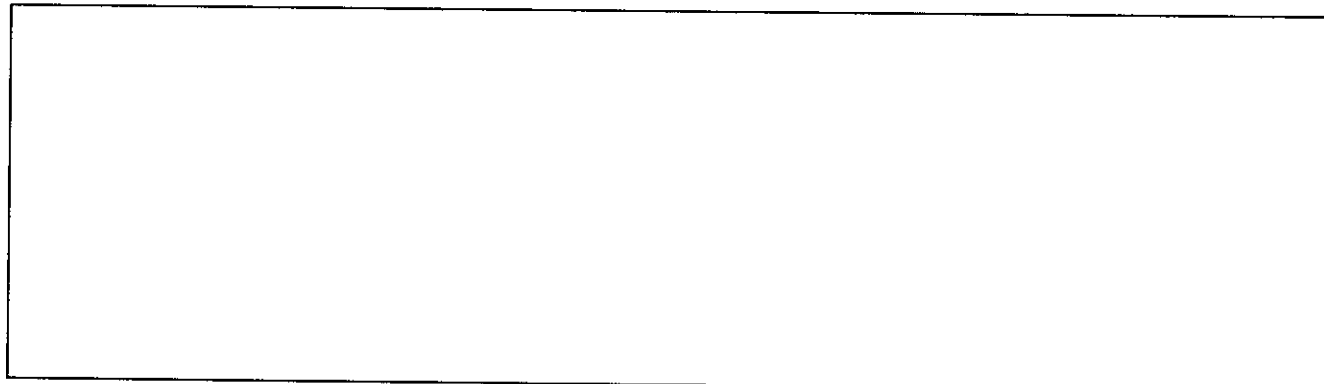
Hints:

- Surhedsgraden af metabolitterne er faldende i rækkefølgen **C** >> **E** >> **D**. Der er ikke nogen sure protoner i **F**.
- **C** og **E** har hver 3 andre stereoisomerer, mens **D** og **F** hver har 7 andre stereoisomerer.
- **F** er en pentacyklisk zwitterion og har samme grundstofsammensætning som **E**: C 72,11%, H 7,15%, N 7,64%, O 13,10%.
- Omdannelsen af **B** til **E** minder om en elektrofil reaktion.
- Omdannelsen af **B** til **D** er både regio- og stereoselektiv.

b) Foreslå én mulig struktur for hver af metabolitterne **C**, **D**, **E** og **F**.



c) Tegn en resonansstruktur af **B** som forklarer regioselektiviteten i dannelsen af **D**.



Opgave 4

6%

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

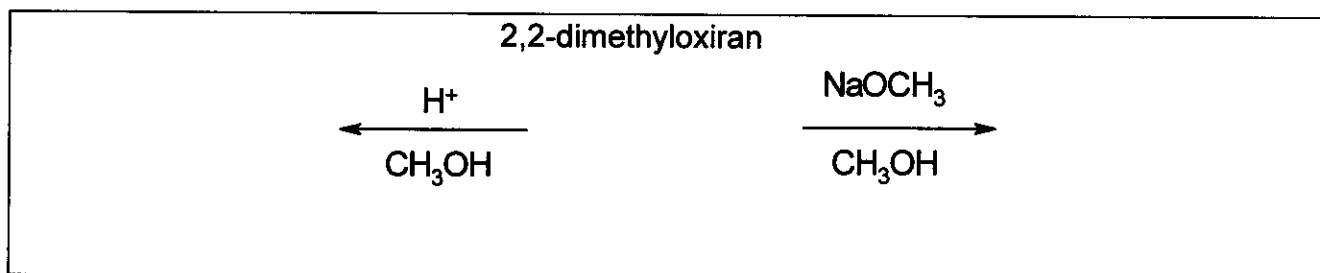
En vigtig reaktion med oxiraner (epoxider) er ringåbning. Dette kan ske på to forskellige måder.

Med syrekatalyse går reaktionen gennem en kation-lignende (carbeniumion-lignende) forbindelse. For substituerede oxiraner afhænger regioselectiviteten af ringåbningen (hvilken C–O der bliver brudt) af stabiliteten af denne carbeniumion. Jo større stabilitet af carbeniumionen, jo større sandsynlighed for at den dannes. En fuldt ladet carbeniumion med plan struktur dannes imidlertid kun hvis den er tertiær, benzyrisk eller allylisk.

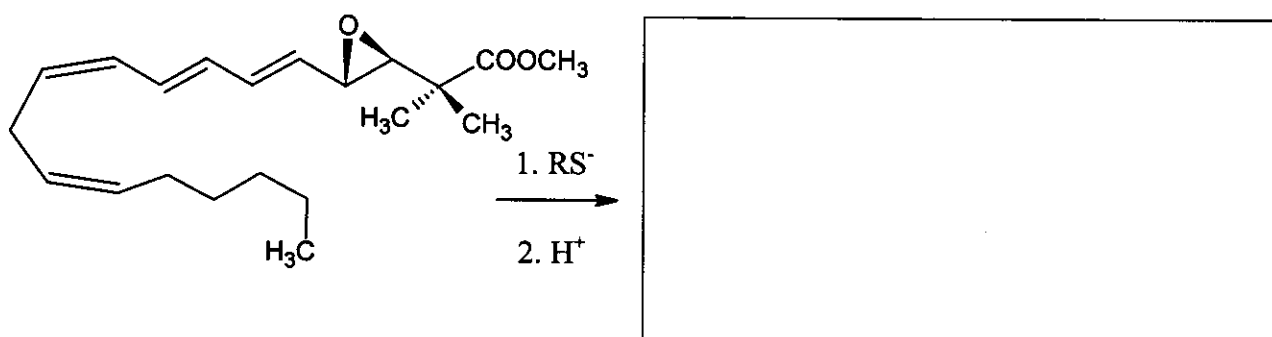
Med basekatalyse er det primært den sterisk *mindst* hindrede C–O binding som brydes.

Overvej stereokemien i alle spørgsmål i opgaven. For at angive stereokemi skal du kun angive bindinger som \blacktriangleleft \cdots --- hvor det er nødvendigt og ikke andre kragetæer.

- a) Angiv strukturen af reaktanten og de dominerende produkter når 2,2-dimethyloxiran (1,2-epoxy-2-methylpropan) reagerer med methanol ved lav temperatur og katalyseret af:
- svovlsyre
 - NaOCH_3 .



- b) Angiv strukturen af det dominerende produkt når epoxidet i det følgende leukotriene derivat åbnes med et thiolat (RS^-).



Forskellige porøse sure aluminosilikater kan også katalysere omdannelsen af alkyloxiraner. Udover ringåbning viser det sig at cyklisk dimerisering er en vigtig reaktion, som primært giver 1,4-dioxan-derivater (6-leddet, mættet ring med 2 oxygenatomer i position 1 og 4).

- c) Angiv strukturen/strukturene af de(t) mest sandsynlig(e) 1,4-dioxan-derivat(er) som dannes fra (S)-2-methyloxiran ((S)-1,2-epoxypropan). Angiv også strukturen af denne reaktant.

(S)-2-methyloxiran produkt

- d) Angiv strukturen/strukturene af de(t) mest sandsynlig(e) 1,4-dioxan-derivat(er) som dannes fra (R)-2-ethyl-2-methyloxiran ((R)-1,2-epoxy-2-methylbutan). Angiv også strukturen af denne reaktant.

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

- e) Angiv strukturen/strukturene af de(t) mest sandsynlig(e) 1,4-dioxan-derivat(er) som dannes fra *racemisk blanding* 2-ethyl-2-methyloxiran (1,2-epoxy-2-methylbutan)

Opgave 5

7%

5a	5b	Opgave 5
67	33	100

A og **B** er hvide krystallinske stoffer, som begge er letopløselige i vand. Begge stoffer kan varmes moderat (op til 200 °C) uden ændring i deres sammensætning, men begge dekomponerer ved højere temperaturer.

Hvis en vandig opløsning af 20,00 g **A** (som er svagt basisk, pH ≈ 8,5-9,0) blandes med en vandig opløsning af 11,52 g **B** (som er svagt sur, pH ≈ 4,5-5), udfældes et hvidt bundfald **C**, som efter filtrering, vask og tørring vejer 20,35 g. Det tilbageværende filtrat (væsken) er stort set neutral og giver ved reaktion med en sur opløsning af KI en brun farve. Hvis filtratet i stedet inddampes, efterlades der ikke noget fast stof.

Ved opvarmning af **A** (uden tilstedeværelse af luft) dannes det faste hvide stof **D**. Når **D** blandes med vand, sker der en exoterm reaktion og der dannes en farveløs opløsning. Når denne opløsning henstår i en åben beholder i længere tid, bundfældes et hvidt stof **E** og der er kun rent vand tilbage.

Hvis det faste stof **D** henstår i luften ved stuetemperatur omdannes det også til **E**.

Hvis **D** derimod varmes op til 500 °C under tilstedeværelse af luft dannes et andet hvidt stof **F**, som er tungtopløseligt i vand. Hvis to lige store portioner af **D** omdannes til henholdsvis **E** og **F**, er massen af **F** kun 85,8 % af massen af **E**.

F giver ved reaktion med en sur opløsning af KI en brun farve.

E kan omdannes tilbage til **D**, men skal varmes til over 1400 °C før reaktionen finder sted.

Sammenblanding af **B** og **D** i vand giver bundfaldet **C** samt en karakteristisk lugt.

a) Opskriv formlerne for forbindelserne **A** - **F**

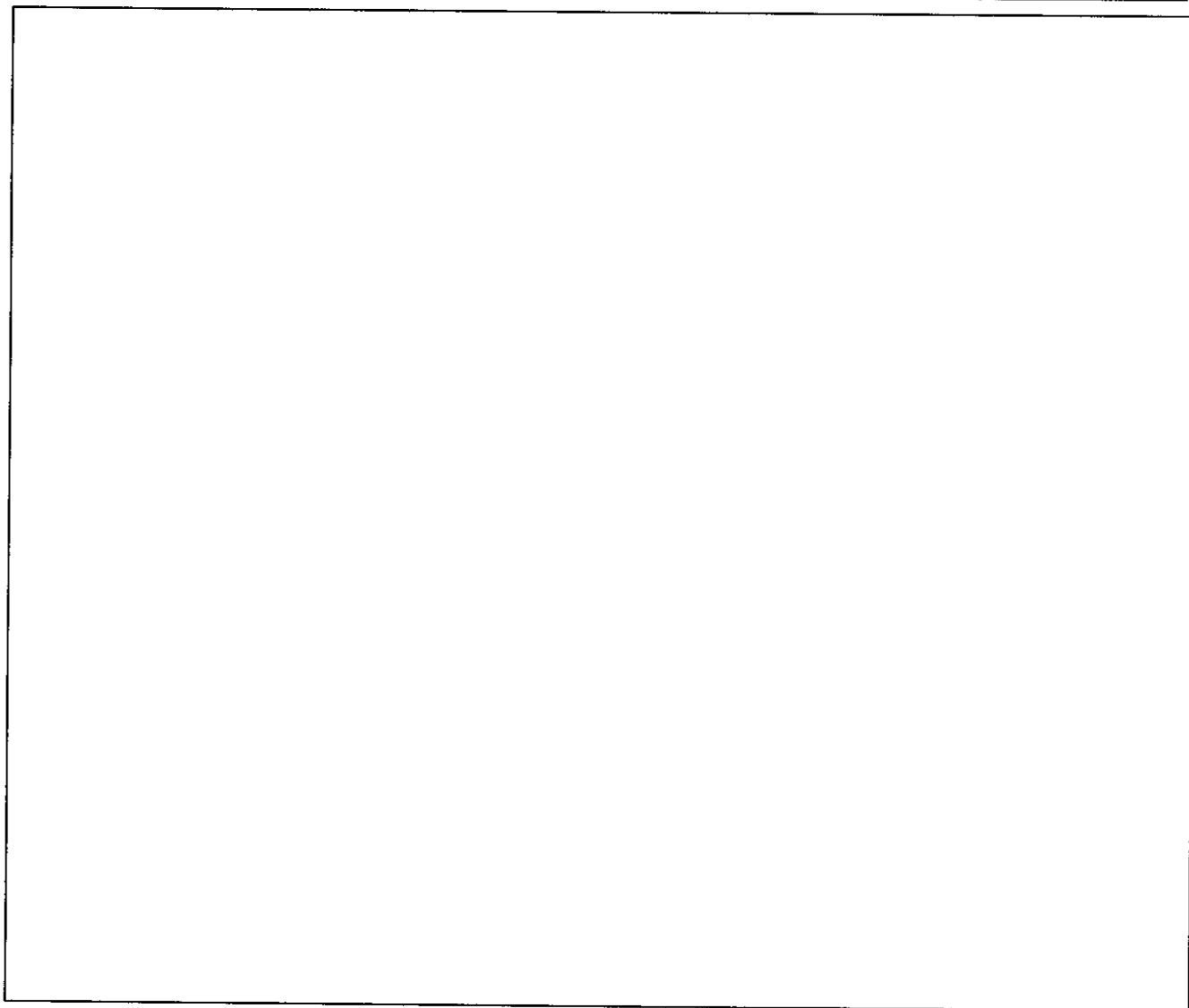
A	B	C
D	E	F

b) Opskriv afstemte reaktionsskemaer for alle reaktioner nævnt i teksten.
(Reaktionsskemaet for dekomponering af **B** ved opvarmning er ikke nødvendig.)

Reaktionsskemaer:

Navn:

Kode: DEN-



Opgave 6**7%**

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

Et grønligt bundfald kan dannes ved at boble dichlor igennem vand, som er tæt ved frysepunktet. Tilsvarende bundfald kan dannes med andre gasser som f.eks. methan og ædelgasser. Disse forbindelser er interessante fordi man mener der findes store mængder af såkaldt methan-clathrat i naturen.

Bundfaldende har strukturer, der minder om hinanden. Vandmolekyler, tæt på frysepunktet, danner en struktur med hydrogenbindinger. Gasmolekylerne stabiliserer denne struktur ved at udfylde de relativt store hulrum i vandstrukturen. Disse gasfyldte vandstrukturer kaldes clathrater.

Krystallerne af dichlor- og methan-clathrat har samme struktur. 20 vandmolekyler danner et dodecaeder. Enhedscellen er rumcentreret kubisk og er opbygget af dodecaederne, som er næsten kugleformede. Dodecaederne er forbundet med yderligere vandmolekyler på fladerne af enhedscellen. På hver flade mellem enhedscellerne findes to vandmolekyler. Kantlængden af enhedscellen er 1,182 nm.

Der findes to typer af hulrum i denne struktur. Én slags er inden i dodecaederne (**A**) og de er lidt mindre end den anden type hulrum (**B**), som der er 6 af per enhedscelle.

a) Hvor mange type **A** hulrum er der per enhedscelle?

b) Hvor mange vandmolekyler indeholder enhedscellen?

c) Hvis alle hulrum indeholder ét gasmolekyle, hvad er så forholdet mellem antallet af vandmolekyler og gasmolekyler?

d) Methan-clathrat dannes med strukturen angivet i spørgsmål c) ved temperaturer på 0-10 °C. Beregn densiteten af clathratet.

Navn:

Kode: DEN-

Densitet:

- e) Densiteten af dichlor-clathrat er $1,26 \text{ g/cm}^3$. Beregn forholdet mellem antallet af vandmolekyler og gasmolekyler i krystallen.

Forhold:

Hvilke hulrum er det mest sandsynligt at dichlor udfylder i en perfekt dichlor-clathrat-krystal? Afkryds en eller flere.

Nogle af A Nogle af B Alle A Alle B

Den kovalente radius angiver atomernes bidrag til bindingslængden når de er kovalent bundet. van der Waals-radius angiver atomernes størrelse til de sider, hvor de ikke er kovalent bundet.

Atom	Kovalent radius (pm)	van der Waals-radius (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

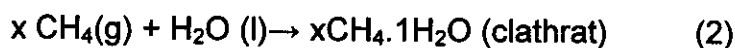
Navn:

Kode: DEN-

f) Estimer ud fra kovalente og van der Waals-radier størrelserne af hulrummene. Bestem den øvre og den nedre værdi for radius hvor muligt. Vis dine udregninger og argumentation.

$< r(A) <$	$< r(B) <$
------------	------------

Betragt nedenstående to reaktioner



g) Angiv fortegnet (–, + eller 0) for nedenstående størrelser for reaktionerne ved 4 °C.

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

Opgave 7

8%

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

Dithionat ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) er en relativt ureaktiv uorganisk ion. Den kan fremstilles ved at boble svovldioxid igennem iskoldt vand, som tilsættes små portioner mangandioxid. Kun dithionat- og sulfat-ioner dannes under disse betingelser.

a) Opskriv afstemte reaktionsskemaer for de to reaktioner.

Efter reaktionen er færdig tilsættes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ indtil alle sulfat-ionerne er udfældede og fjernet. Herefter tilsættes til opløsningen Na_2CO_3 .

b) Opskriv det afstemte reaktionsskema for reaktionen efter tilsætning af Na_2CO_3 .

Natriumdithionat udkrystalliseres derefter fra vand ved at lade noget af vandet fordampe. De dannede krystaller er letopløselige i vand og giver ikke et bundfald ved tilsætning af BaCl_2 -opløsning. Når krystallerne opvarmes til $130\text{ }^\circ\text{C}$ i længere tid, ses et massetab på $14,88\%$. Det herved dannede hvide pulver er letopløselig i vand og giver ikke et bundfald ved tilsætning af BaCl_2 -opløsning.

Hvis en ny portion af de oprindelige krystaller opvarmes til $300\text{ }^\circ\text{C}$ i længere tid, ses et massetab på $41,34\%$. Det herved dannede hvide pulver er letopløselig i vand og giver et bundfald ved tilsætning af BaCl_2 -opløsning.

c) Bestem formlen for de dannede krystaller og opskriv afstemte reaktionsskemaer for de to reaktioner, der sker under opvarmningerne.

Formel:

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

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

Selvom dithionat-ionen er et rimelig godt reduktionsmiddel termodynamisk set, sker der ingen reaktion med oxidationsmidler ved stuetemperatur. Ved 75 °C kan det dog oxideres i sur opløsning. En række kinetiske eksperimenter blev udført med dibrom som oxidationsmiddel.

d) Opskriv det afstemte reaktionsskema for reaktionen mellem dibrom og dithionat.

Begyndeshastigheder (v_0) for reaktionen blev bestemt i en række eksperimenter ved 75 °C.

$[\text{Br}_2]_0$ (mM)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (M)	$[\text{H}^+]_0$ (M)	v_0 ($\text{nM}\cdot\text{s}^{-1}$)
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) Bestem reaktionsordenen med hensyn til Br_2 , H^+ og $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, hastighedsudtrykket samt størrelse med enhed af hastighedskonstanten.

Reaktionsorden for Br_2 :

for H^+ :

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

Hastighedsudtryk:

k :

Navn:

Kode: DEN-

I lignende eksperimenter blev dichlor, bromat, hydrogenperoxid og chromat brugt som oxidationsmidler ved 75 °C. Hastighedsudtrykkene for disse reaktioner er analoge til det for reaktionen med dibrom. Derfor har hastighedskonstanterne samme enhed og størrelserne er $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), og $2,54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Eksperimenter blev også udført i sur opløsning med natriumdithionat uden noget oxidationsmiddel. Når eksperimentet blev fulgt spektrofotometrisk (UV-lys), blev der observeret en langsom dannelse af en ny absorption ved 275 nm. Hydrogensulfat, som kan påvises som produkt fra reaktionen, har dog ikke absorbans ved bølgelængder over 200 nm.

- f) Angiv formelen for forbindelsen som giver anledning til det nye absorptionsbånd og opskriv det afstemte reaktionsskema for reaktionen i fravær af oxidationsmidler.

Forbindelse:

Reaktionsskema:

Der blev udført et nyt eksperiment med absorbansmåling ved 275 nm med følgende startkoncentrationer: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ M}$, $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ M}$ ved en temperatur på 75 °C. En pseudo-førsteordensreaktion blev observeret med en halveringstid på 10 timer og 45 minutter.

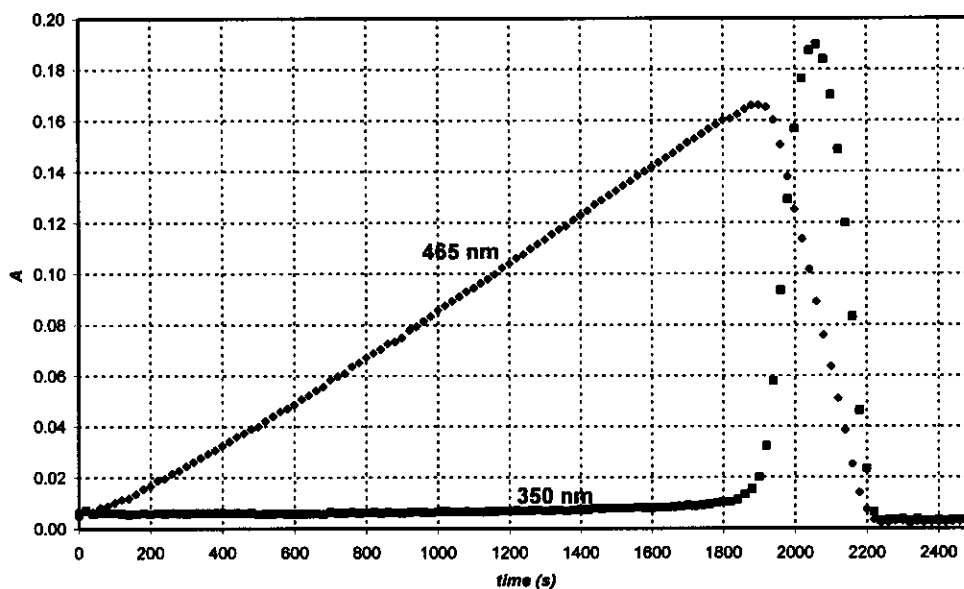
- g) Beregn hastighedskonstanten for reaktionen.

k:

Foreslå et afstemt reaktionsskema for det hastighedsbestemmende trin for reaktionen med et oxidationsmiddel.

Hastighedsbestemmende trin:

I endnu et nyt eksperiment ved 75 °C med periodat-ioner (der eksisterer som H_4IO_6^- i vandig opløsning) som oxidationsmidlet, blev absorbanserne ved to forskellige bølgelængder målt over tid (se grafen). Startkoncentrationerne var $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ M}$, $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ M}$. Ved 465 nm er det kun I_2 som absorberer med den molare absorptionskoefficient $715 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Ved 350 nm er det kun I_3^- som absorberer med den molare absorptionskoefficient $11000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Cellelængden var 0,874 cm.



h) Opskriv afstemte reaktionsskemaer for reaktionen, der giver anledning til absorptionsstigning ved 465 nm og for reaktionen, der giver anledning til absorptionsfald ved 465 nm.

Stigning:

Fald:

Beregn ud fra kinetikken det tidspunkt hvor absorbansen ved 465 nm er størst.

t_{max} :

Bestem det forventede teoretiske forhold mellem hældningerne i henholdsvis den stigende og den faldende del af kurven ved 465 nm.

Forhold mellem hældninger:

Opgave 8

7 %

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

Nikoline var en meget dygtig elev som udførte et forskningsprojekt hvor hun skulle måle kompleksationen af alle lanthanid(III)ioner med nogle nye ligander. En dag var hun ved at måle UV-vis absorptionen af Ce(III) med en meget svagt kompleksierende ligand i et spektrofotometer. Efter et 12 timers eksperiment opdagede hun at der i den lukkede celle havde dannet sig nogle små bobler. Hun fandt hurtigt ud af at liganden ikke var nødvendig for dannelsen af disse bobler, og hun fortsatte eksperimenterne med en sur CeCl_3 -opløsning.

Dannelsen af bobler forekom aldrig når hun satte opløsningen i spektrofotometeret uden at tænde for apparatet. Nikoline benyttede nu en kvartskolbe hvori hun dyppede en chlorid-selektiv elektrode og hvor hun også kunne udtage regelmæssige prøver til spektrofotometriske målinger. Hun kalibrerede den chlorid-selektive elektrode med to forskellige NaCl-opløsninger og fik følgende resultater:

c_{NaCl} (M)	E (mV)
0.1000	26.9
1.000	-32.2

- a) Angiv en formel til at beregne chloridion-stofmængdekonzentrationen af en ukendt prøve baseret på den målte spænding fra elektroden (E).

[Cl⁻] =

Nikoline bestemte også den molære absorptionskoefficient for Ce^{3+} ($\epsilon = 35,2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ved 295 nm, og for en sikkerheds skyld også for Ce^{4+} ($\epsilon = 3967 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

- b) Angiv en formel til at beregne Ce^{3+} -stofmængdekonzentrationen ud fra en absorptionsmåling ved 295 nm (A) målt i en opløsning med CeCl_3 (kuvettelængde: 1,000 cm).

[Ce³⁺] =

Nikoline lavede en opløsning med 0,0100 M CeCl_3 and 0,1050 M HCl, og begyndte eksperimentet ved at tænde en kvartslampe. HCl absorberer ikke ved 295 nm.

- c) Beregn den forventede initiale (begyndelses-) absorbans- og spændingsmåling.

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

$E =$

Navn:

Kode: DEN-

Før det kvantitative eksperiment opsamlede Nikoline den dannede gas i en neutraliseret opløsning af methyl orange (en syre-base samt redox indikator). Selv om hun så at der boblede gas gennem opløsningen, ændredes farven af opløsningen ikke selv efter en hel dag.

- d) Angiv formlerne for de to gasser, bestående af grundstoffer i den belyste prøve, som *ikke* kan være til stede ifølge resultaterne af dette eksperiment.

I det kvantitative eksperiment målte Nikoline absorbans og spænding løbende. Usikkerheden på spektrofotometermålingerne er $\pm 0,002$ og præcisionen af spændingsmålingerne er $\pm 0,3$ mV.

tid (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) Estimer den gennemsnitlige hastighed af ændringer i koncentrationerne af Ce^{3+} , Cl^- , og H^+ .

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

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

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

Den næste dag brugte Nikoline en intens, monokromatisk lysstråle (254 nm) med en intensitet på 0,0500 W. Hun lod denne lysstråle passere gennem en 5 cm lang kvartsfotoreaktor fyldt med den samme sure CeCl_3 -opløsning som hun havde brugt tidligere. Den molære absorptionskoefficient for Ce^{3+} er $\varepsilon = 2400 \text{ m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ved 254 nm.

- f) Beregn den procentdel af lyset der absorberes i denne eksperimentelle opsætning.

Det var muligt for Nikoline at lede gassen gennem et tørrerør, som fjernede rester af vanddamp, og derefter ind i et lukket kammer med et volumen på 68 cm^3 . Kammeret var udstyret med en høj-præcisionstrykmåler og en 'antændelses-dimmer'.

Navn:

Kode: DEN-

Først fyldte hun kammeret med vandfrit argon til et tryk på 102165 Pa, og derefter tændte hun lampen. I løbet af 18,00 timer blev trykket 114075 Pa. Temperaturen under eksperimentet var 22,0 °C.

g) Beregn stofmængden af gas som blev opsamlet i kammeret.

n_{gas} :

Nu slukkede Nikoline lampen og antændte gassen i kammeret. Da kammeret igen var kølet ned til begyndelsestemperaturen, var trykket faldet til 104740 Pa.

Foreslå en formel/formler for de(n) gas(ser) som dannes og opsamles og angiv et afstemt reaktionsskema for den oprindelige reaktion, som finder sted under belysningen.

Gas(ser):

Reaktion:

h) Hvad ville det endelige tryk være, efter antændelse og nedkøling, hvis gasopsamlingen i kammeret var foretaget over 24 timer?

$p =$

i) Beregn kvanteudbyttet (the quantum yield) af gasdannelsen i Ce(III)-opløsningen.

Quantum yield:

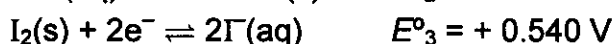
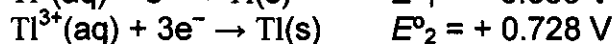
Opgave 9

6 %

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

Thallium eksisterer i to forskellige oxidationstal: Tl^+ og Tl^{3+} . Iodidioner kan kombineres med iod og danne tri-iodidioner (I_3^-) i vandig opløsning,

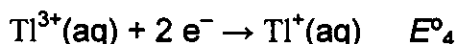
Standard reduktionspotentialer for nogle relevante reaktioner er:



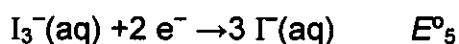
Ligevægtskonstanten for reaktionen: $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$: $K_1 = 0.459$.

Benyt $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ i hele denne opgave.

a) Beregn reduktionspotentialet for følgende reaktioner:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Opskriv empiriske formler for alle teoretisk mulige neutrale forbindelser, som indeholder *én* thalliumion og et antal iodid- og/eller tri-iodidion(er) som anion(er)

En af de empiriske formler passer til to forskellige forbindelser, hvilken?

Navn:

Kode: DEN-

Afgør ved hjælp af standard reduktionspotentialer hvilken af de to isomerer nævnt ovenfor, der er den stabile ved standard betingelser. Opskriv reaktionsskemaet for isomeriseringen af den anden isomer af thalliumiodid.

Mest stabile:

Isomerisering:

Kompleksdannelse kan forskyde denne isomeriseringsligevægt. Kompleksitetskonstanten for reaktionen: $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ er $K_k = 10^{35.7}$.

- c) Opskriv den reaktion som finder sted når en opløsning af den mest stabile isomer af thalliumiodid tilsættes et overskud af KI. Beregn ligevægtskonstanten for denne reaktion.

Reaktion:

K_2 :

Hvis opløsningen af den mest stabile isomer tilsættes et stærkt basisk reagens, sker en udfældning af et sort stof. Efter at alt vandet er fjernet fra dette bundfald, indeholder det resterende materiale 89,5 masse% thallium.

- d) Hvad er den empiriske formel for denne forbindelse? Vis dine beregninger. Opskriv et afstemt reaktionsskema for dannelsen af forbindelsen.

Navn:

Kode: DEN-

Formel:

Reaktionsskema: