

Den 40.
internasjonale
kjemiolympiade

Teoretisk prøve

17. juli 2008
Budapest, Ungarn

Instruksjoner

- Skriv navnet ditt og koden din på hver side.
- Du har 5 timer på deg til å fullføre prøven. Ikke begynn før START signal har blitt gitt.
- Bruk kun pennen og kalkulatoren du har fått utlevert.
- Alle svar må skrives innenfor de angitte rubrikkene. Det vil ikke bli tatt hensyn til noe som er skrevet utenfor rubrikkene. Bruk baksiden av arkene dersom du trenger kladdepapir.
- Husk å inkludere relevante beregninger i svarboksene når det er nødvendig. Dersom du bare oppgir det endelige svaret på kompliserte oppgaver, får du ikke noen poeng.
- Når du er ferdig med prøven plasserer du svararkene i konvolutten du har fått utlevert. Ikke lim igjen konvolutten.
- Du må stoppe å arbeide umiddelbart etter at STOPP signal har blitt gitt. Dersom du fortsetter å arbeide i mer enn 3 minutter etter at du har fått beskjed om å stoppe kan du risikere å få null poeng på prøven.
- Ikke forlat plassen din før du har fått tillatelse av vaktene.
- Denne prøven har 26 sider.
- Den offisielle engelske versjonen av prøven er tilgjengelig på forespørsel dersom du trenger å få oppklart eventuelle uklarheter.

Konstanter og formler

Avogadros
konstant:

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

Idealgassloven:

$$pV = nRT$$

Gasskonstanten:

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

Gibbs energi:

$$G = H - TS$$

Faradays konstant:

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

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

Plancks konstant:

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

Nernsts ligning:

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

Lyshastigheten:

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

Energien til et foton:

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

Nullpunktet til
Celsiuskalaen:

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

Lambert-Beers lov:

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

I beregninger av likevektskonstanter refereres alle konsentrasjoner til standardkonsentrasjonen 1 mol/L. På denne prøven kan du anta at alle gasser oppfører seg som idealgasser.

Periodesystem med relative atomvekter

1																	18
1 H 1.008	2															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 -

Navn: _____

Kode: NOR- _____

Oppgave 1

6% av poengene

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

Etiketten på en flaske som inneholder en fortynnet, vandig løsning av en syre har blitt ødelagt. Det er bare mulig å se hva konsentrasjonen av syren er. Et pH-meter lå i nærheten, og en rask måling viste at hydrogenionkonsentrasjonen er den samme som verdien på etiketten.

- a) Oppgi formlene til fire mulige syrer som kan tenkes å være syren i løsningen, dersom du får vite at pH forandret seg med én enhet når løsningen ble fortynnet 10 ganger.

--	--	--	--

- b) Er det mulig at den fortynnede løsningen inneholdt svovelsyre?

Svovelsyre: $pK_{a2} = 1,99$

Ja Nei

Hvis ja, beregn pH (eller i det minste forsøk å estimere den) og vis hvordan du har gått fram.

pH:

Navn:

Kode: NOR-

c) Er det mulig at løsningen inneholdt eddiksyre?

Eddiksyre: $pK_a = 4,76$

Ja Nei

Hvis ja, beregn pH (eller prøv i det minste å estimere den) og vis hvordan du har gått fram.

pH:

Navn:

Kode: NOR-

- d) Er det mulig at løsningen inneholdt EDTA (etylendiamintetraeddiksyre)? Du kan bruke fornuftige tilnærminger i eventuelle beregninger.

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

Ja Nei

Hvis ja, beregn konsentrasjonen.

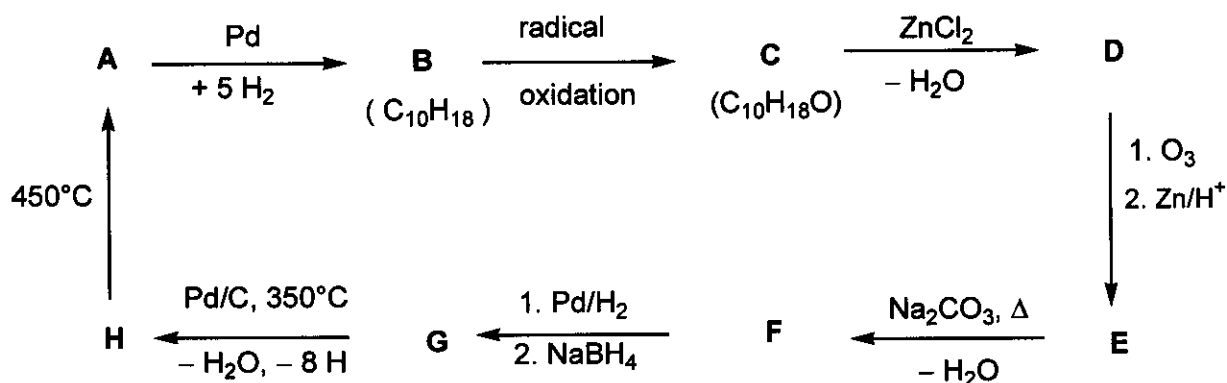
CEDTA:

Oppgave 2

7% av poengene

Oppgave 2
18

Bestem strukturene til forbindelsene **A-H** (korrekt stereokjemi forventes ikke) basert på informasjonen i reaksjonsskjemaet under:



Hint:

- **A** er et velkjent aromatisk hydrokarbon.
- En løsning av **C** i **heksan** reagerer med metallisk natrium (med gassutvikling), men **C** reagerer ikke med kromsyre.
- ^{13}C NMR spektroskopi viser at **D** og **E** inneholder kun to typer CH_2 grupper.
- Når en løsning av **E** varmes opp med natriumkarbonat dannes det først et ustabil intermediat, som deretter dehydrerer til **F**.

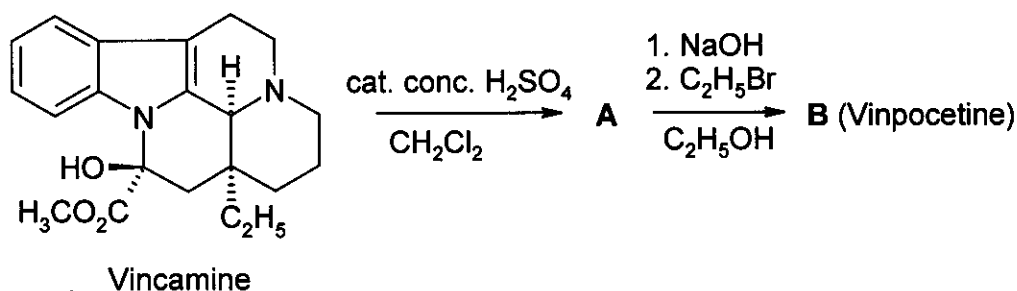
A	B	C	D
H	G	F	E

Oppgave 3

6% av poengene

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

Vinpocetin (Cavinton®, Calan®) er et av de legemidlene som har blitt utviklet i Ungarn med størst omsetning. Syntesen avhenger av et naturstoff, (+)-vincamin ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), som isoleres fra planten *vinca minor*. Transformasjonen av (+)-vincamin til vinpocetin skjer i to trinn, som vist nedenfor.



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

Grunnstoffsammensetningen til A er: C 74,97%, H 7,19%, N 8,33%, O 9,55%.

- B har 3 andre stereoisomerer.

a) Foreslå strukturer for intermedietet A og vinpocetin (B).

A	B

Et studium av et nytt stoffs metabolisme er en svært viktig del av dokumentasjonen for et nytt legemiddel. Det er fire hovedmetabolitter som dannes fra vinpocetin (B): C og D dannes i hydrolyse- eller hydratiseringsreaksjoner, mens E og F er oksidasjonsprodukter.

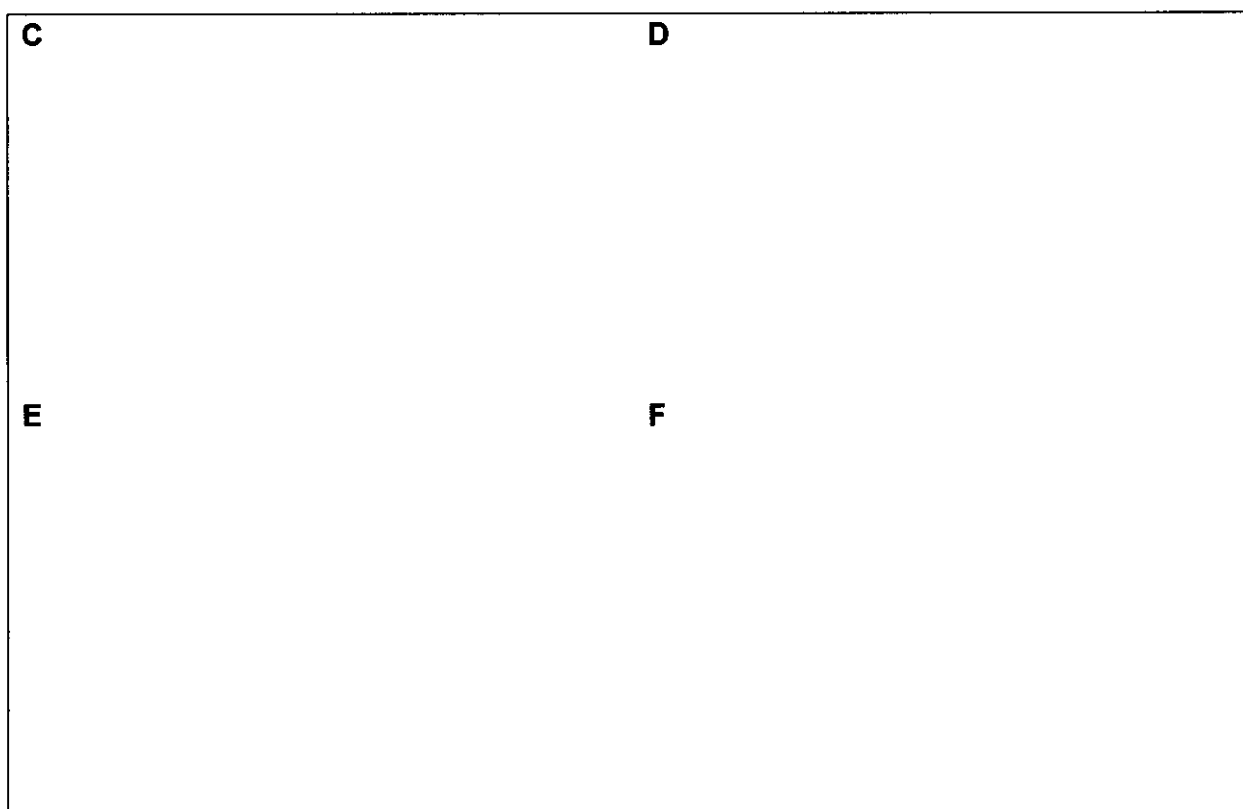
Navn:

Kode: NOR-

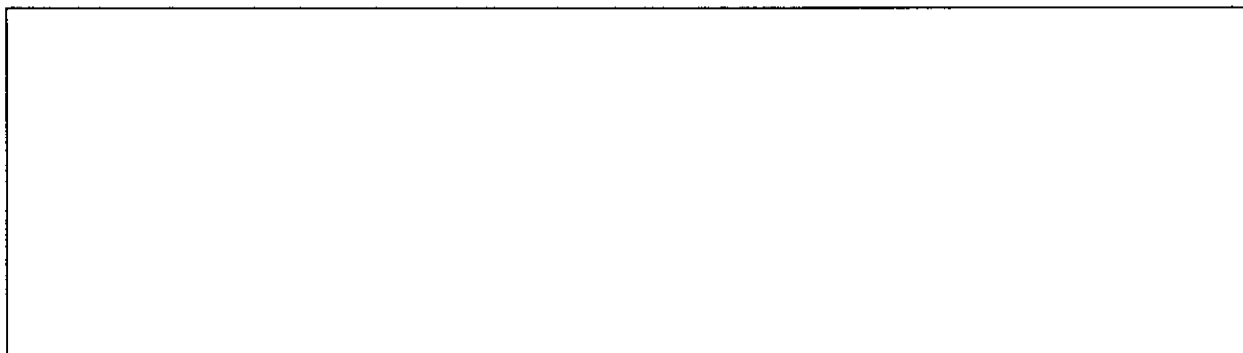
Hint:

- Syrestyrken til metabolittene avtar i rekkefølgen **C** >> **E** >> **D**. **F** har ingen sure protoner.
- **C** og **E** har begge 3 andre stereoisomerer, mens **D** og **F** hver har 7 andre stereoisomerer.
- **F** er et pentasyklisk zwitterion og har samme grunnstoffsammensetning som **E**: C 72,11%, H 7,15%, N 7,64%, O 13,10%.
- Dannelsen av **E** fra **B** følger et elektrofilt mønster.
- Dannelsen av **D** fra **B** er både regio- og stereoselektiv.

b) Foreslå en *mulig* struktur for hver av metabolittene **C**, **D**, **E** og **F**.



c) Tegn en resonansstruktur for **B** som forklarer den regioselektive dannelsen av **D** og fraværet av den alternative regioisomeren.



Oppgave 4

6% av poengene

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

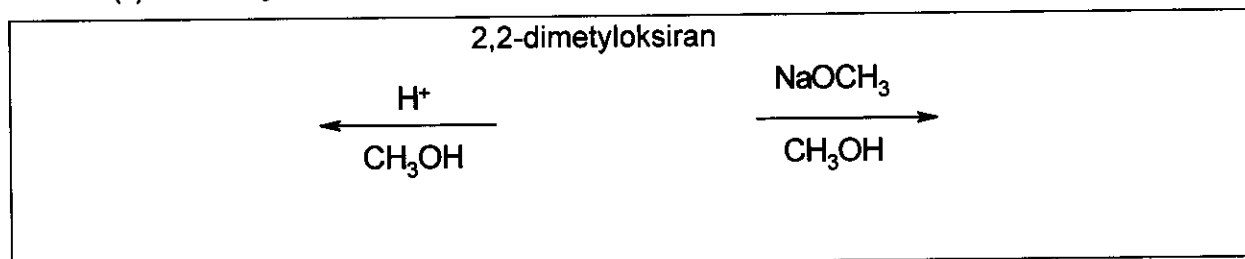
En viktig reaksjon for oksiraner (epoksider) er ringåpning. Dette kan skje på forskjellige måter.

Med syrekatalyse skjer ringåpningen gjennom et kationlignende (karbokationlignende) intermediat. For substiterte oksiraner vil måten ringen åpnes på (hvilken C–O binding som brytes) avhenge av stabiliteten til det intermediære karbokationet. Jo mer stabilt karbokationintermediet er, jo mer sannsynlig er dannelsen av det. Imidlertid dannes et fritt karbokation (med en plan struktur) kun hvis det er tertiært, benzyrisk eller allyrisk.

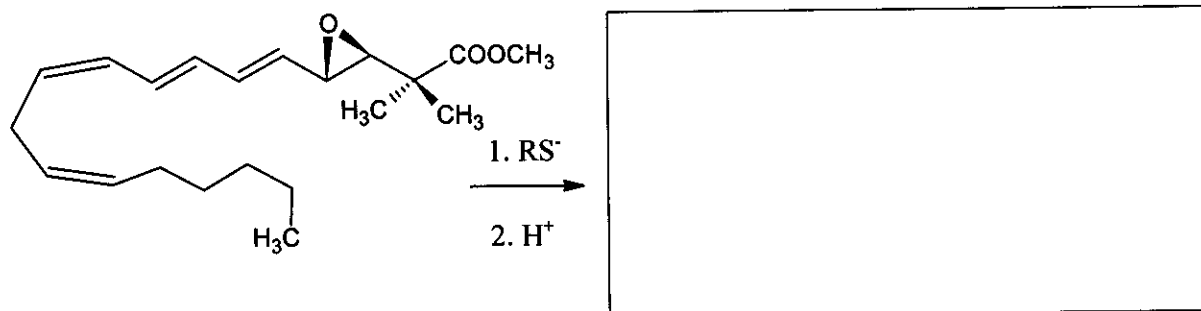
Med basekatalyse brytes hovedsakelig den sterisk minst hindrede C–O bindingen.

Husk korrekt stereokjemi gjennom hele oppgaven. For å indikere korrekt stereokjemi der det er nødvendig, bruk kun \blacktriangleleft $\cdots\cdots\cdots$ — bindingssymbolene og ikke annen notasjon.

- a) Tegn strukturen til reaktanten og hovedproduktene når 2,2-dimetyloksiran (1,2-epoksy-2-metylpropan) reagerer med metanol ved lave temperaturer, katalysert av
- svovelsyre
 - NaOCH_3



- b) Tegn strukturen til hovedproduktet når epoksidringen til følgende leukotrienderivat åpnes med et tiolat (RS^-).

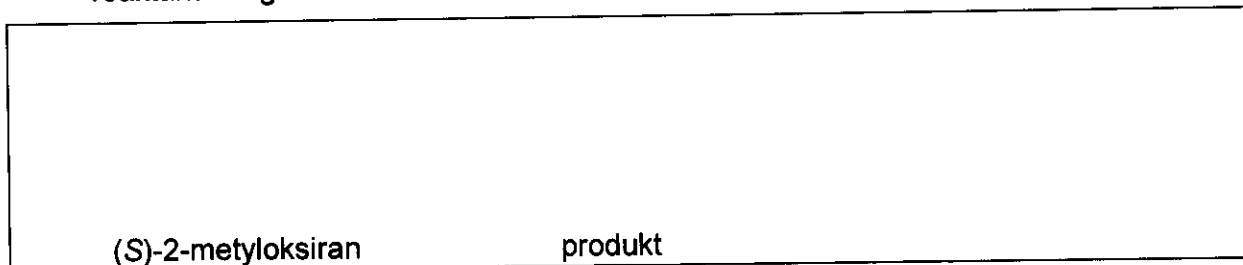


Forskjellige porøse **sure** aluminiumsilikater kan også brukes til å katalysere reaksjon med alkyloksiraner. I tillegg til ringåpning er syklisk dimerisering den viktigste reaksjonen for slike substanser og gir hovedsakelig 1,4-dioksan derivater (mettede seksringer med to oksygenatomer i posisjon 1 og 4).

Navn:

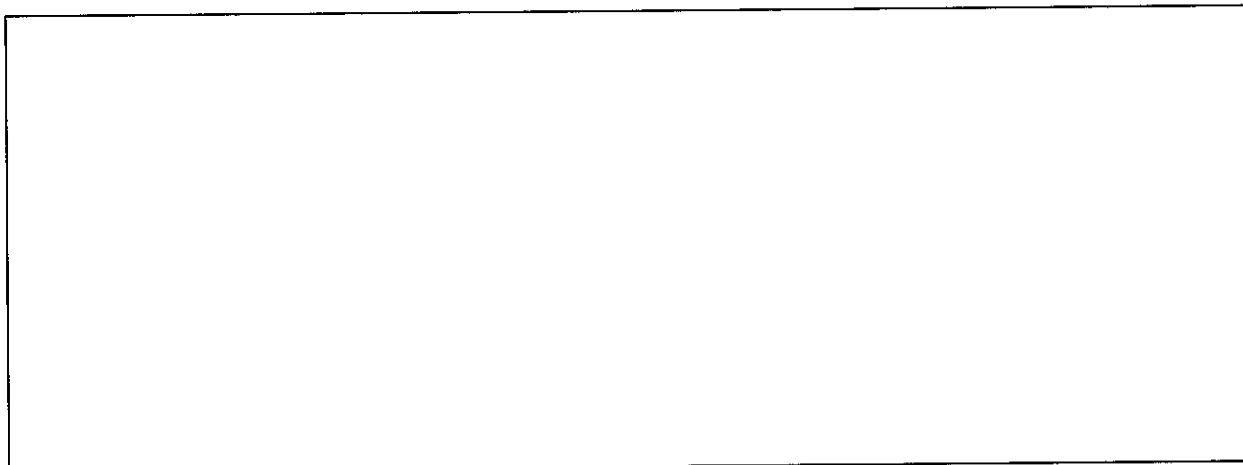
Kode: NOR-

- c) Tegn strukturen(e) til de(t) mest sannsynlige 1,4-dioksan derivatet/ene som dannes når utgangsstoffet er (S)-2-metyloksiran ((S)-1,2-epoksypropan). Tegn strukturen til reaktanten også.

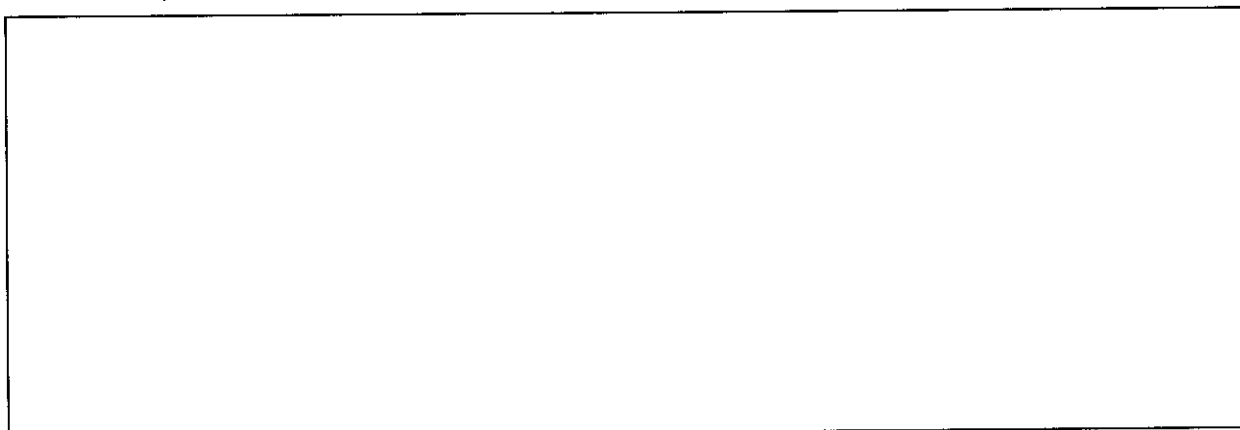


- d) Tegn strukturen(e) til de(t) substituerte 1,4-dioksanet/ene som dannes når reaktanten er (R)-1,2-epoksy-2-metylbutan ((R)-2-etyl-2-metyloksiran). Tegn strukturen til reaktanten også.

(R)-1,2-epoksy-2-metylbutan:



- e) Tegn strukturen(e) til de(t) substituerte 1,4-dioksanet/ene som dannes når reaksjonen utføres med rasemisk 1,2-epoksy-2-metylbutan (2-etyl-2-metyloksiran).



Oppgave 5

7% av poengene

5a	5b	Oppgave 5
67	33	100

A og **B** er hvite, krystallinske stoffer. Begge er svært løselige i vann og kan varmes opp til moderat høye temperaturer (opp til 200 °C) uten kjemiske forandringer, men begge dekomponerer ved høyere temperaturer. Hvis en vandig løsning av 20,00 g **A** (som er svakt basisk, pH ≈ 8,5-9) tilsettes til en vandig løsning av 11,52 g **B** (som er svakt sur, pH ≈ 4,5-5) dannes det et hvitt bunnfall **C**, som veier 20,35 g etter filtrering, vasking og tørking. Filtratet er tilnærmet nøytralt og gir en brun fargereaksjon med en sur KI løsning. Ved oppvarming til koking fordamper filtratet uten at noe fast stoff blir liggende igjen.

Det hvite, faste stoffet **D** kan lages ved å varme opp **A** i fravær av luft. Den eksoterme reaksjonen mellom **D** og vann gir en fargeløs løsning. Dersom denne løsningen oppbevares i en åpen beholder feller et hvitt, fast stoff **E** ut og kun rent vann blir igjen. Dersom fast **D** blir eksponert for luft ved romtemperatur over lang tid, vil man også få **E**. Oppvarming av **D** i luft ved 500 °C gir imidlertid et forskjellig hvitt stoff **F**, som er knapt løselig i vann og som har en masse som er 85,8% av massen **E** dannet fra samme mengde **D**. **F** gir en brun fargereaksjon med en sur løsning av KI.

E kan konverteres tilbake til **D**, men bare ved oppvarming til over 1400 °C. Reaksjon mellom **B** og **D** i vann fører til dannelse av bunnfallet **C** og en karakteristisk lukt.

- a) Oppgi formlene til substansene **A - F**

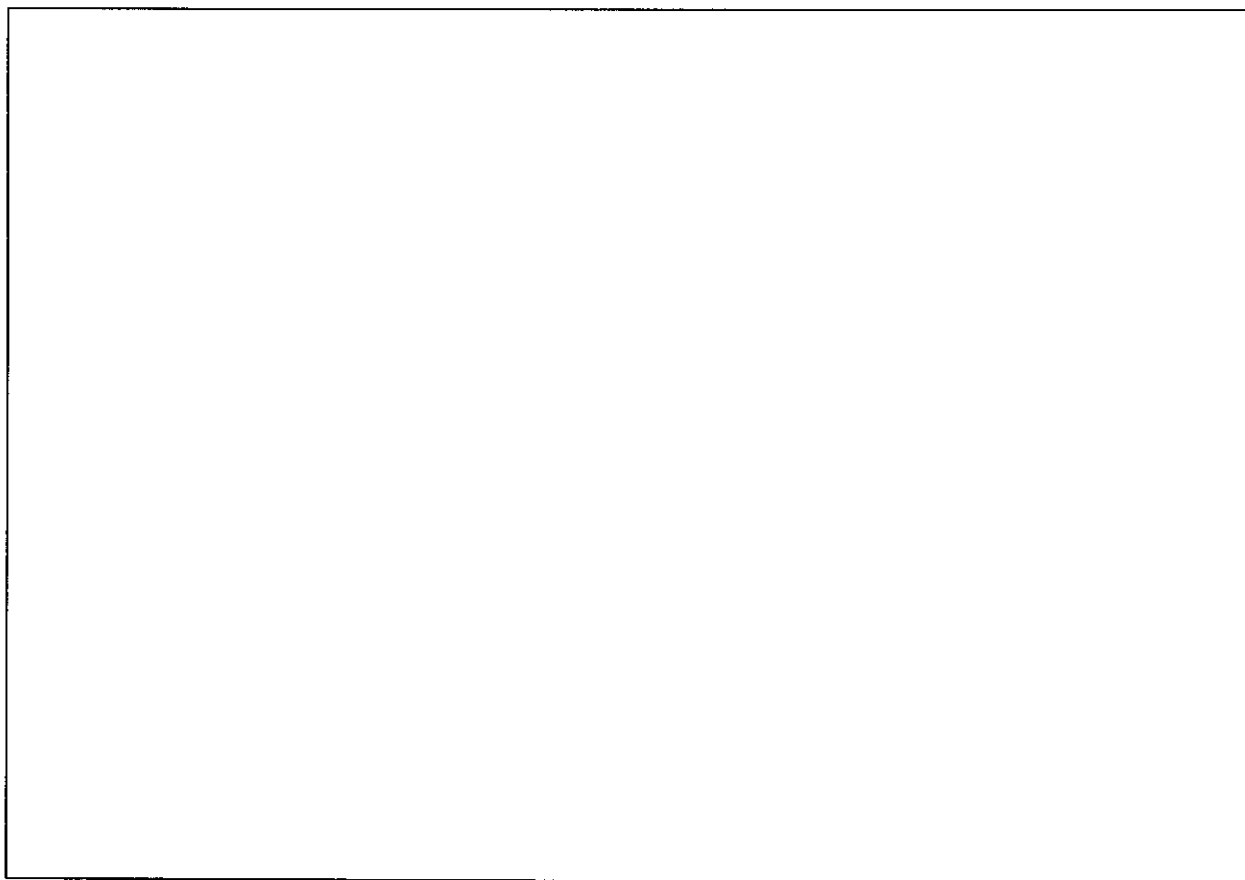
A	B	C
D	E	F

- b) Skriv balanserte ligninger for alle de nevnte reaksjonene. (Ligningen for den termiske dekomponeringen av **B** kreves ikke.)

Ligninger:

Navn:

Kode: NOR-



Oppgave 6**7% av poengene**

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

Et dunlignende grønt, fast bunnfall kan observeres dersom klorgass bobles ned i vann nær frysepunktet. Lignende bunnfall dannes med andre gasser som for eksempel metan og edelgasser. Disse stoffene er av interesse fordi enorme mengder av såkalte metanhydrater antas å eksistere i naturen (i mengder sammenlignbare med andre naturgassforekomster).

Disse bunnfallene har alle lignende strukturer. Rett over frysepunktet danner vannmolekylene en hydrogenbundet struktur. Gassmolekylene stabiliserer denne strukturen ved å fylle de relativt store hulrommene i vannstrukturen med dannelse av klatrater som resultat.

Krystallene til klor- og metanklatrater har samme struktur. De karakteriseres av dodekaedere bestående av 20 vannmolekyler. Enhetscellen kan ses på som romsentrert kubisk (body-centered cubic) bygd opp fra disse dodekaederne, som er nesten sfæriske objekter. Dodekaederne er forbundet via ekstra vannmolekyler som befinner seg på flatene til enhetscellen. Det er to vannmolekyler på hver flate av enhetscellen. Lengden på sidekantene til enhetscellen er 1,182 nm.

Det er to typer hull i denne strukturen. En type utgjøres av det indre, tomme rommet i dodekaederne (A). Disse er noe mindre enn den andre typen hull (B), som det er 6 stykker av for hver enhetscelle.

a) Hvor mange type A hull er det i en enhetscelle?

b) Hvor mange vannmolekyler er det i en enhetscelle?

c) Hvis alle hull inneholder et gjestmolekyl, hva er forholdet mellom antall vannmolekyler og antall gjestmolekyler?

d) Metanhydrat dannes med strukturen i c) ved temperaturer mellom 0-10 °C. Hva er tettheten til klatratet?

Navn:

Kode: NOR-

Tetthet:

- e) Tettheten til klorhydrat er $1,26 \text{ g/cm}^3$. Hva er forholdet mellom antall vannmolekyler og gjestmolekyler i krystallen?

Forhold:

Hvilke typer hull er det sannsynlig er fylt i en perfekt klorhydratkrystall? Kryss av for ett eller flere alternativer.

- Noen av A Noen av B Alle A Alle B

Kovalente radier reflekterer atomære avstander når atomene er kovalent bundet til hverandre. Ikke-bundne eller van der Waals radier er et mål på atomær størrelse når de ikke er bundet kovalent til hverandre (med atomene modellert som harde kuler).

Atom	Kovalent radius (pm)	Ikke-bundet radius (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

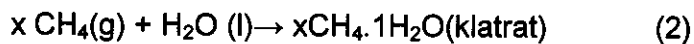
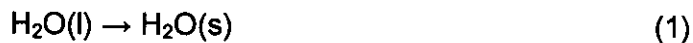
Navn:

Kode: NOR-

- f) Basert på de kovalente og ikke-bundne radiene til disse atomene, estimer minste og øvre grenser for de gjennomsnittlige radiene til hullene der det er mulig. Vis hvordan du går fram.

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

Betrakt følgende prosesser



- g) Hva er fortegnene til de følgende molare størrelsene for denne reaksjonen i den angitte retningen ved 4 °C? Svar med tegnene -, 0 or +.

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

Oppgave 7

8% av poengene

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

Ditionationet ($S_2O_6^{2-}$) er et ganske inert uorganisk ion. Det kan framstilles ved å boble svoveldioksid kontinuerlig inn i iskaldt vann som sakte tilsettes mangandioksid. Under disse betingelsene dannes ditionat- og sulfationer.

- a) Skriv de balanserte reaksjonsligningene for disse to reaksjonene.

Etter at reaksjonen er fullstendig, tilsettes $Ba(OH)_2$ til blandingen inntil sulfationene har blitt fullstendig utfelt. Deretter tilsettes Na_2CO_3 .

- b) Skriv den balanserte ligningen for reaksjonen som finner sted ved tilsetning av Na_2CO_3 .

Natriumditionat krystalliseres deretter ved å dampe inn noe av løsningsmiddelet. De dannede krystallene løser seg lett i vann og gir ikke bunnfall med $BaCl_2$ løsning. Når det faste stoffet varmes opp og holdes ved $130\text{ }^\circ\text{C}$ observeres et 14,88% vekttap. Det resulterende hvite pulveret løser seg i vann og gir ikke bunnfall med $BaCl_2$ løsning. Når en annen prøve av de opprinnelige krystallene oppbevares ved $300\text{ }^\circ\text{C}$ i et par timer finner et 41,34 % vekttap sted. Det resulterende hvite pulveret løser seg i vann og gir et hvitt bunnfall med $BaCl_2$ løsning.

- c) Oppgi sammensetningen av de framstilte krystallene og skriv balanserte ligninger for de to prosessene som finner sted ved oppvarming.

Formel:

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

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

Navn:

Kode: NOR-

Selv om ditionat er et ganske godt reduksjonsmiddel termodynamisk sett, reagerer det ikke med oksidasjonsmidler i løsning ved romtemperatur. Ved 75 °C kan det imidlertid bli oksidert i sure løsninger. En serie kinetiske eksperimenter ble utført med brom som oksidasjonsmiddel.

d) Skriv den balanserte reaksjonsligningen for reaksjonen mellom brom og ditionationet.

Starthastigheten (v_0) til reaksjonen ved 75°C ble bestemt i en serie forsøk:

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/L)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0$ (mol/L)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/L)	v_0 (nmol L ⁻¹ 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 reaksjonens orden med hensyn på Br_2 , H^+ og $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, den eksperimentelle hastighetsloven, og tallverdien og enheten til hastighetskonstanten.

Reaksjonens orden med hensyn på Br_2 :

på H^+ :

på $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$:

Eksperimentell hastighetslov:

k:

Klor, bromationet, hydrogenperoksid og kromationet har alle blitt brukt som oksidasjonsmidler i lignende forsøk ved 75°C. Hastighetslovene for disse prosessene tilsvarer den for brom, enheten til samtlige hastighetskonstanter er den samme, og verdiene er $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), og $2,54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Det ble også utført forsøk med sure natriumditionatløsninger uten noe oksidasjonsmiddel. Når prosessene ble fulgt med UV spektrofotometri kunne en langsomt se et nytt absorpsjonsbånd rundt 275 nm. Selv om hydrogensulfationet er et detekterbart ion i reaksjonen, absorberer ikke dette ionet lys med bølgelengder over 200 nm.

- f) Oppgi formlene til de viktigste spesiene som er ansvarlig for det nye absorpsjonsbåndet og skriv den balanserte ligningen til den kjemiske reaksjonen som finner sted i fravær av oksidasjonsmidler.

Spesier:

Reaksjon:

I et nytt forsøk fulgte man absorbansen ved 275 nm og 75 °C med startkonsentrasjonene $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol/L}$ og $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/L}$. En pseudo førsteordens kinetisk kurve ble observert med halveringstid 10 timer og 45 minutter.

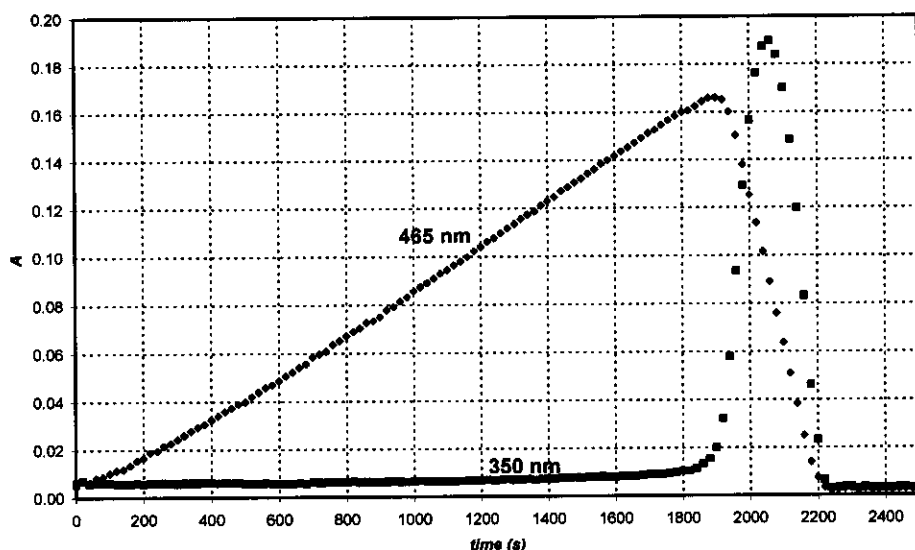
- g) Beregn hastighetskonstanten til reaksjonen.

k:

Foreslå en balansert reaksjonsligning for det hastighetsbestemmende trinnet til reaksjonene der det ble benyttet et oksidasjonsmiddel.

Hastighetsbestemmende trinn:

Da perjodationet (som er tilstede som H_4IO_6^- i vandig løsning) ble brukt som oksidasjonsmiddel for ditionationet ved 75°C ble de to kinetiske kurvene under observert i ett og samme eksperiment ved bruk av to forskjellige bølgelengder. Startkonsentrasjonene var $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol/L}$ og $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol/L}$. Ved 465 nm er det bare I_2 som absorberer og med en molar absorpsjonskoeffisient på $715 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Ved 350 nm er det bare I_3^- som absorberer og med molar absorpsjonskoeffisient på $11000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Den optiske lengden gjennom cellen var 0,874 cm.



- h) Skriv balanserte reaksjonsligninger for reaksjonene som finner sted i området av kurven der absorbansen ved 465 nm øker, og i området av kurven der absorbansen ved 465 nm avtar.

Der den øker:

Der den avtar:

Beregn det forventede tidspunktet for den maksimale absorbansen ved 465 nm.

t_{maks} :

Estimer det forventede forholdet mellom stigningstallene til 465 nm kurven for områdene der absorbansen øker og der den avtar.

Forhold mellom stigningstall:

Oppgave 8

7 % av poengene

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

Frøken Z var en lovende student som hadde som forskningsprosjekt å måle komplekseringen av alle lantanid(III)ioner med nylig utviklede kompleksende ligander. En dag målte hun UV-Vis absorpsjonen av Ce(III) og en spesielt svakt kompleksende ligand i et spektrofotometer. Hun merket seg at enkelte små bobler hadde oppstått i den lukkede cellen etter det 12 timer lange eksperimentet. Hun forstod snart at tilstedeværelsen av liganden ikke er nødvendig for å observere bobledannelse, og hun fortsatte sine eksperimenter med en surgjort CeCl_3 løsning. Bobledannelse forekom aldri når hun bare oppbevarte løsningen i spektrofotometeret uten å slå på instrumentet. Frøken Z brukte nå en liten kvartsflaske for løsningen og plasserte en kloridionselektiv elektrode oppi. Fra denne flasken kunne hun også ta ut prøver regelmessig for spektrofotometriske målinger. Hun kalibrerte den kloridionselektive elektroden ved å bruke to forskjellige NaCl løsninger og fikk følgende resultater:

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

- a) Gi en formel for å beregne kloridionkonsentrasjonen til en ukjent prøve basert på elektrodepotensialet (E).

$$[\text{Cl}^-] =$$

Frøken Z bestemte også den molare absorpsjonskoeffisienten for Ce^{3+} ($\epsilon = 35,2 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ved 295 nm og, for sikkerhets skyld, også for Ce^{4+} ($\epsilon = 3967 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

- b) Gi en formel for å beregne Ce^{3+} -konsentrasjonen fra en avlesning av absorbansen ved 295 nm (A), målt i en løsning som inneholder CeCl_3 (kvyvettelengde: 1,000 cm).

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

Frøken Z laget til en løsning som inneholdt 0,0100 mol/L CeCl_3 og 0,1050 mol/L HCl, og startet eksperimentet sitt med å skru på en kvartslampe. HCl absorberer ikke ved 295 nm.

- c) Hva var de forventede startavlesningene for absorbans og potensial?

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

$$E =$$

Navn:

Kode: NOR-

Før det kvantitative eksperimentet hadde frøken Z samlet opp den gassen som ble dannet i en forsiktig nøytralisert løsning av metyloransje (syre-base og redoks-indikator). Selv om hun observerte bobler passere gjennom løsningen, verken forandret eller avtok fargen, selv etter en dag.

- d) Gi formler for to gasser, sammensatt av grunnstoffer i den belyste prøven, som ikke kunne være tilstede gitt resultatene av dette eksperimentet.

I løpet av hennes kvantitative eksperiment leste hun av verdier for absorbans og potensial regelmessig. Usikkerheten i de spektrofotometriske målingene er $\pm 0,002$ og nøyaktigheten for målingene av potensial 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 gjennomsnittlige reaksjonshastigheten med hensyn på Ce^{3+} , Cl^- og H^+ .

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

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

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

Dagen etter brukte frøken Z en intens monokromatisk lysstråle (254 nm) med en intensitet på 0,0500 W. Hun lot lyset passere gjennom en 5 cm lang fotoreaktor av kvarts som var fylt med den samme sure CeCl_3 løsningen som hun hadde brukt tidligere. Hun målte den molare absorpsjonskoeffisienten for Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ved 254 nm.

- f) Hvor stor prosentandel av lyset ble absorbert i dette eksperimentelle oppsettet?

Oppsettet tillot henne å lede gassen gjennom et tørkerør som fjernet rester av vandamp og deretter inn i et lukket kammer med volum 68 cm^3 . Kammeret var utstyrt med et høypresisjonsmanometer og en tennmekanisme. Først fylte hun kammeret til et trykk av 102165 Pa med tørr argon, og deretter skrudde hun på lampen. I løpet av 18,00 timer hadde trykket nådd 114075 Pa. Temperaturen til utstyret var $22,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Navn:

Kode: NOR-

g) Estimer stoffmengden av gass oppsamlet i kammeret.

n_{gass} :

På dette tidspunkt skrudde frøken Z av lyset og trykket på knappen til tennmekanismen. Da kammeret hadde kjølt seg ned var det endelige trykket 104740 Pa.

Foreslå formel/formler for gass(er) dannet og samlet opp. Gi den balanserte ligningen for den opprinnelige kjemiske reaksjonen som finner sted ved belysning.

Gass(er):

Reaksjon:

h) Hva ville det endelige trykket i kammeret være etter antennelse hvis kammeret ble fylt opp i 24 timer før antennelse?

$p =$

i) Estimer kvanteutbytte av produktdannelse i Ce(III) løsningen.

Kvanteutbytte:

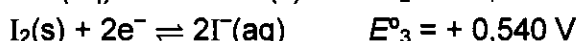
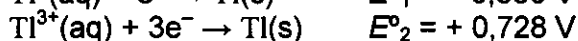
Oppgave 9

6 % av poengene

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

Thallium eksisterer i to forskjellige oksidasjonstilstander: Tl^+ og Tl^{3+} . Jodidioner kan sammen med jod danne trijodidioner (I_3^-) i vandige løsninger.

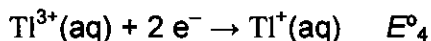
Standard reduksjonspotensialer for noen relevante reaksjoner er:



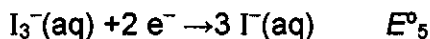
Likevektskonstanten for reaksjonen $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$ er $K_1 = 0,459$.

Bruk $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ gjennom hele denne oppgaven.

a) Beregn reduksjonspotensialer for følgende reaksjoner:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Gi empiriske formler for alle teoretisk mulige nøytrale forbindelser som inneholder et thalliumion og jodid og/eller trijodid ion(er) som anioner.

Det finnes en empirisk formel som kan tilhøre to forskjellige forbindelser. Hvilken?

Navn:

Kode: NOR-

Basert på standard reduksjonspotensialer, hvilken av de to isomerene ovenfor er den stabile ved standardbetingelser? Gi den kjemiske reaksjonen for isomeriseringen av den andre isomeren av thalliumjodid.

Mest stabil:

Isomerisering:

Kompleksdannelse kan forskyve denne likevekten. Den kumulative dannelseskonstanten for reaksjonen $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ er $\beta_4 = 10^{35,7}$

- c) Gi reaksjonen som finner sted når en løsning av den mer stabile isomeren av thalliumjodid behandles med et overskudd av KI. Beregn dannelseskonstanten for denne reaksjonen.

Reaksjon:

K_2 :

Hvis løsningen av den mer stabile isomeren behandles med et sterkt basisk reagens vil man kunne observere utfelling av en svart forbindelse. Etter at vanninnholdet i bunnfallet er fjernet inneholder materialet 89,5 vekt% thallium.

- d) Hva er den empiriske formelen for denne forbindelsen? Vis dine beregninger. Gi en balansert reaksjonsligning for dannelsen av denne forbindelsen.

Navn:

Kode: NOR-

Formel:

Reaksjonsligning: