

40th International
Chemistry Olympiad

Teoreettiset tehtävät

17. heinäkuuta 2008
Budapest, Unkari

Ohjeet

- Kirjoita nimesi ja koodisi jokaiselle sivulle.
- Sinulla on 5 tuntia aikaa tehtävien suorittamiseen. Aloita vasta, kun START-komento annetaan.
- Käytä ainoastaan annettua kynää ja laskinta.
- Kaikki tulokset on kirjoitettava niille varattuihin laatikoihin. Muualle kirjoitettuja vastauksia ei arvostella. Käytä vastauspapereiden kääntöpuolia suttupapereina, jos on tarpeen.
- Kirjoita asiaan kuuluvat laskutoimitukset niille varattuihin tiloihin. Jos kirjoitat vain oikeat lopputulokset monimutkaisiin tehtäviin, sinulle ei anneta yhtään pistettä tehtävästä.
- Kun olet lopettanut teoreettisen osan, sinun on pantava paperisi annettuun kirjekuoreen. Älä sulje kuorta.
- Sinun täytyy lopettaa työskentelysi välittömästi, kun STOP-komento annetaan. Jos et tee näin 3 minuutin kuluessa, kilpailusi vastauksesi tältä osiolta hylätään.
- Älä lähde paikaltasi, ennen kuin valvojat antavat luvan.
- Koe käsittää 26 sivua.
- Virallinen englanninkielinen versio tehtävistä on saatavissa pyynnöstä ainoastaan selvennyksiä varten.

Vakioita ja Kaavoja

| | | | |
|------------------------------|---|---|--|
| Avogadron vakio: | $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ | Ideaalikaasujen tilanyhtälö: | $pV = nRT$ |
| Kaasuvakio: | $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ | Gibbsin energia: | $G = H - TS$ |
| Faradayn vakio: | $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ | $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$ | |
| Planckin vakio: | $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ | Nernstin yhtälö: | $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ |
| Valon nopeus: | $c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ | Fotonin energia: | $E = \frac{hc}{\lambda}$ |
| Celsius-asteikon nollapiste: | 273.15 K | Lambert-Beerin laki: | $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$ |

Kaikissa tasapainovakioiden arvoissa perustilana on pitoisuus 1 mol/dm^3 . Kaikki kaasut voidaan käsitellä ideaalisina näissä tehtävissä.

Jaksollinen järjestelmä ja suhteelliset atomimassat

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|--------------------|--------------------|-------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 1 H 1.008 | | | | | | | | | | | | | | | | | 18 2 He 4.003 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 Li 6.94 | 4 Be 9.01 | | | | | | | | | | | 13 5 B 10.81 | 14 6 C 12.01 | 15 7 N 14.01 | 16 8 O 16.00 | 17 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 - | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <table border="1"> <tr> <td>57 La 138.91</td> <td>58 Ce 140.12</td> <td>59 Pr 140.91</td> <td>60 Nd 144.24</td> <td>61 Pm -</td> <td>62 Sm 150.36</td> <td>63 Eu 151.96</td> <td>64 Gd 157.25</td> <td>65 Tb 158.93</td> <td>66 Dy 162.50</td> <td>67 Ho 164.93</td> <td>68 Er 167.26</td> <td>69 Tm 168.93</td> <td>70 Yb 173.05</td> <td>71 Lu 174.97</td> </tr> <tr> <td>89 Ac -</td> <td>90 Th 232.04</td> <td>91 Pa 231.04</td> <td>92 U 238.03</td> <td>93 Np -</td> <td>94 Pu -</td> <td>95 Am -</td> <td>96 Cm -</td> <td>97 Bk -</td> <td>98 Cf -</td> <td>99 Es -</td> <td>100 Fm -</td> <td>101 Md -</td> <td>102 No -</td> <td>103 Lr -</td> </tr> </table> | | | | | | | | | | | | | | | | | | 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 - |
| 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 - | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tehtävä 1**6% pisteistä**

| 1a | 1b | 1c | 1d | Task 1 |
|----|----|----|----|--------|
| 4 | 2 | 8 | 8 | 22 |
| | | | | |

Erään hapon laimeaa vesiliuosta sisältävän pullon etiketti vaurioitui. Ainoastaan hapon pitoisuus oli luettavissa. Käytettävissä oli pH-mittari ja nopea mittaus osoitti, että hapon vetyionikonsentraatio oli sama kuin pullon etiketissä mainittu hapon pitoisuus.

- a) Anna kaava neljälle sellaiselle hapolle, jota pullossa on voinut olla, kun lisäksi tiedetään, että happoliuoksen kymmenkertainen laimennus muuttaa pH:ta yhden yksikön verran.

| | | | |
|--|--|--|--|
| | | | |
|--|--|--|--|

- b) Voiko olla mahdollista, että happo olisi ollut laimeaa rikkihappoliuosta?

Rikkihappo: $pK_{a2} = 1.99$

Kyllä Ei

Jos kyllä, laske pH (tai ainekin yritä arvioida se) ja laita laskutoimitukset näkyviin.

pH:

Nimi:

Koodi: FIN-

c) Onko mahdollista, että happoliuos sisälsi etikkahappoa?

Etikkahappo: $pK_a = 4.76$

Kyllä Ei

Jos kyllä, laske pH (tai ainakin yritä arvioida se) ja merkitse laskutoimitukset näkyviin.

pH:

Nimi:

Koodi: FIN-

- d) Onko mahdollista, että happoliuos sisälsi EDTA:ta (etyleenidiamiinotetraetikkahappoa)? Voit käyttää sopivia approksimaatioita.

EDTA: $pK_{a1} = 1.70$, $pK_{a2} = 2.60$, $pK_{a3} = 6.30$, $pK_{a4} = 10.60$

Kyllä Ei

Jos kyllä, laske pitoisuus.

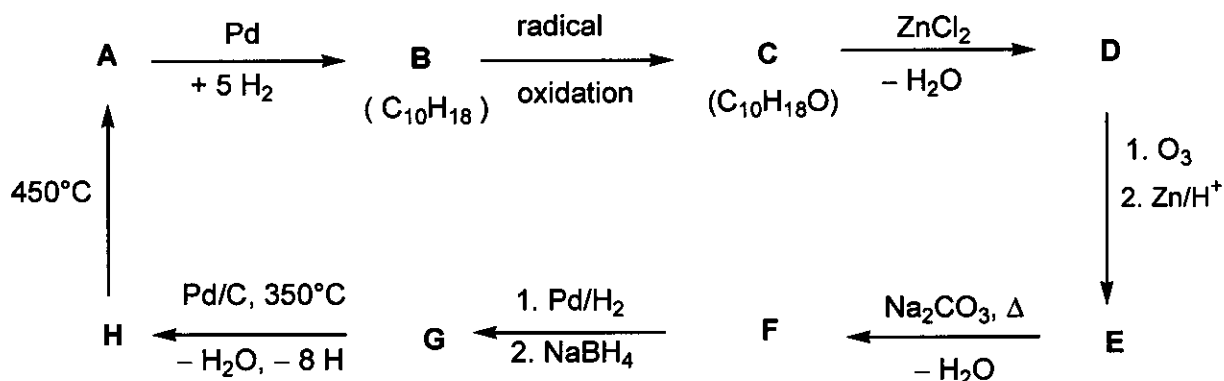
CEDTA:

Tehtävä 2

7% pisteistä

| |
|--------|
| Task 2 |
| 18 |
| |

Määritä yhdisteiden **A-H** rakenteet allaolevan kaavion tietojen perusteella (stereokemiallisia rakenteita ei tarvitse käyttää):



Vihjeitä:

- **A** on tavallinen aromaattinen hiilivety.
- **C**:n heksaaniliuos reagoi natriumin kanssa (havaitaan kaasun muodostusta), mutta **C** ei reagoi kromihapon kanssa.
- ^{13}C NMR spektrien mukaan **D** ja **E** sisältävät ainoastaan kahdentyyppisiä CH_2 -ryhmiä.
- Kun **E**:n liuosta lämmitetään natriumkarbonaatin kanssa, muodostuu pysymätön väliaine, josta lohkeaa vettä ja muodostuu **F**.

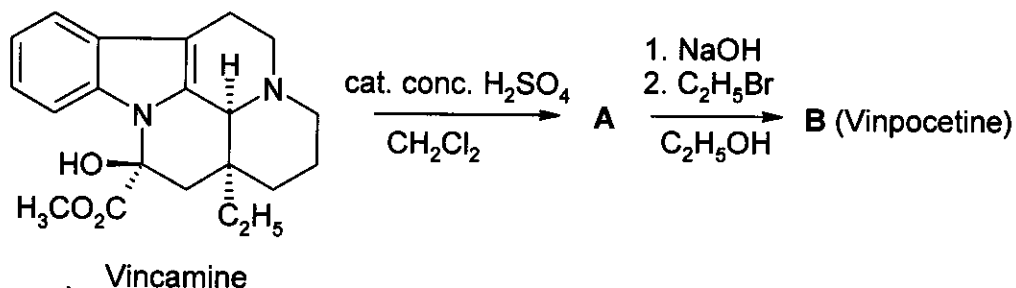
| | | | |
|----------|----------|----------|----------|
| A | B | C | D |
| H | G | F | E |

Tehtävä 3

6% pisteistä

| 3a | 3b | 3c | Task 3 |
|----|----|----|--------|
| 4 | 8 | 2 | 14 |
| | | | |

Vinposetiini (Cavinton®, Calan®) on yksi parhaiten myyvistä Unkarissa kehitetyistä alkuperäislääkkeistä. Se valmistus pohjautuu luonnonaineeseen (+)-vinkamiiniin ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), jota saadaan köynnöskavista nimeltä *vinca minor*. (+)-Vinkamiinista tehdään vinposetiinia kahdella reaktiolla seuraavasti:



Tässä tehtävässä mainitut yhdisteet (A - F) ovat kaikki enantiomeerisesti puhtaita yhdisteitä.

- A:n alkuainekoostumus on: C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%.
- B:llä on 3 muuta stereoisomeeria.

a) Mikä ovat välituote A:n ja vinposetiinin B rakennekaava:

| | |
|---|---|
| A | B |
|---|---|

Lääkeaineen metabolian kuvaus muodostaa huomattavan osan lääkkeeseen kuuluvista asiakirjoista. Vinposetiinista (B) muodostuu neljä päämetaboliittia: C ja D muodostuvat hydrolyysi- tai hydrataatioreaktiolla, kun taas E ja F ovat hapetustuotteita.

Vihjeitä:

- Metaboliatuotteiden happamuus alenee seuraavassa järjestyksessä: **C** >> **E** >> **D**. **F** ei sisällä lainkaan happamia vetyjä.
- **C**:llä ja **E**:llä on kullakin 3 muuta stereoisomeeriä, kun taas **D**:llä ja **F**:llä on 7 muuta stereoisomeeriä kullakin.
- **F** on pentasyklinen kahtaisioni (zwitterion) ja sen alkuainekoostumus on sama kuin **E**:n:
C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%.
- **E**:n ja **B**:n muodostumisreaktiot ovat elektrofiilisiä reaktioita.
- **D**:n ja **B**:n muodostuminen on sekä regio- että stereoselektiivinen (paikka- että avaruusselektiivinen).

b) Esitä yksi **mahdollinen** rakennekaava kullekin metaboliitille **C**, **D**, **E** and **F**!

| | |
|----------|----------|
| C | D |
| E | F |

- c) Piirrä **B**:lle sellainen resonanssirakennekaava, joka selittää **D**:n regioselektiivisen muodostumisen ja erityisesti sen, että vaihtoehtoista regioisomeeriä ei muodostu lainkaan.

Tehtävä 4

6% pisteistä

| 4a | 4b | 4c | 4d | 4e | Task 4 |
|----|----|----|----|----|--------|
| 6 | 2 | 6 | 8 | 6 | 28 |
| | | | | | |

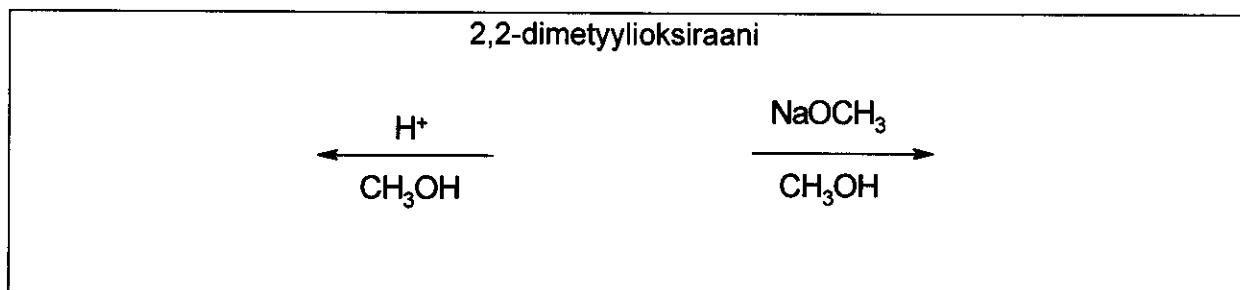
Oksiraanien (epoksidien) pääreaktio on renkaan avautuminen. Tämä voi tapahtua eri tavoin.

Happokatalysoidussa reaktiossa muodostuu positiivinen ioni (karbeniumioni = karbokationi) välituotteena. Mikäli oksiraanissa on substituenteja, renkaan avautumiskohta riippuu karbeniumionivälituotteiden suhteellisesta pysyvyydestä. Mitä pysyvämpi karbeniumioni on, sitä todennäköisemmin se muodostuu. Vapaa karbeniumioni (tasomainen) muodostuu vain, jos se on tertiäärinen, bentsyylinen tai allyylinen rakenteeltaan.

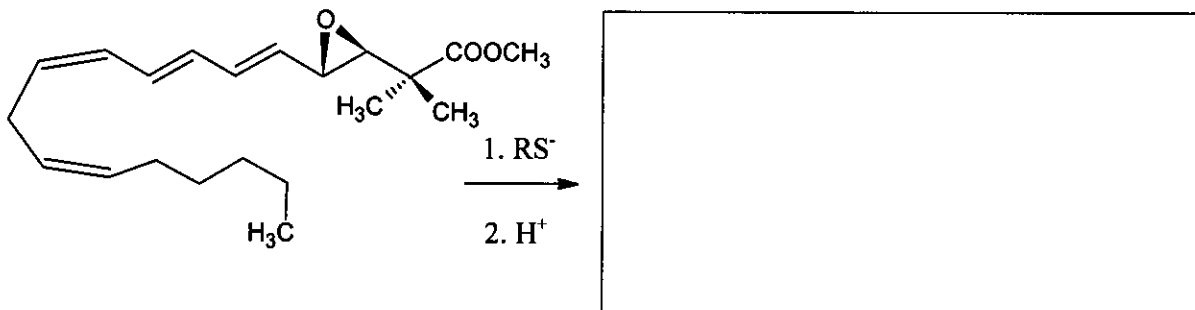
Emäskatalysoiduissa reaktioissa C-O-sidos katkeaa pääasiassa avaruudellisesti vähemmän estyneeltä puolelta.

Ota stereokemia huomioon jokaisessa osatehtävässä. Merkitse stereosidoksia vain symboleilla \blacktriangleleft \cdots --- . Älä käytä muita merkitsemistapoja.

- a) Piirrä lähtöaine ja pääreaktiotuotteet 2,2-dimetyylioksiraanin (1,2-epoksi-2-metyylipropaanin) rektiolle alhaisessa lämpötilassa, kun katalysaattorina on
(i) rikkihappo
(ii) NaOCH_3



- b) Piirrä seuraavan reaktion päätuotteen rakennekaava. Tässä leukotrieenijohdoksen epoksidi reagoi alkyyliolaatin (RS^-) kanssa (R = alkyyli).



Alkyylioksiraanit reagoivat myös huokoisten **happamien** aluminosilikaattien läsnäollessa. Renkaan avautumisen lisäksi voi tapahtua myös dimerisaatio rengasyhdisteeksi 1,4-

Nimi:

Koodi: FIN-

dioksaaniksi (6-rengas, jossa on happi hiiliatomin tilalla kohdissa 1 ja 4). Dioksaanin muodostus on tavallisesti pääreaktio.

- c) Piirrä todennäköisin rakennekaava (tai useampia) sille 1,4-dioksaanille, joka muodostuu (S)-2-metyylioksiraanista ((S)-1,2-epoksipropanista). Piirrä näkyviin myös lähtöaineen rakenne.

(S)-2-metyylioksiraani

tuote

- d) Piirrä rakennekaava(t) sille substituoidulle 1,4-dioksaanille, joka muodostuu (R)-1,2-epoksi-2-metyylibutaanista ((R)-2-etyyli-2-metyylioksiraanista). Piirrä näkyviin myös lähtöaineen rakenne.

(R)-1,2-epoksi-2-metyylibutaani:

- e) Piirrä rakennekaava(t) sille 1,4-dioksaanille, joka syntyy kun lähtöaineena käytetään raseemista 1,2-epoksi-2-metyylibutaania (2-etyyli-2-metyylioksiraania).

Tehtävä 5

7% pisteistä

| | | |
|----|----|--------|
| 5a | 5b | Task 5 |
| 67 | 33 | 100 |
| | | |

A ja B ovat valkoisia kiteisiä aineita. Molemmat ovat hyvin vesiliukoisia ja kestävät kuumennusta noin 200 °C:een, mutta molemmat hajoavat korkeammassa lämpötiloissa. Jos A:n vesiliuokseen, jossa on 20.00 g A:ta (ja joka on heikosti emäksistä, pH ≈ 8.5-9) lisätään B:n vesiliuosta, jossa on 11.52 g B:tä (ja joka on heikosti hapanta, pH ≈ 4.5-5) muodostuu valkoinen saostuma C, jonka massa on 20.35 g suodattamisen, pesun ja kuivauksen jälkeen. Suodos on lähes neutraali ja muuttuu väriltään ruskeaksi hapanta KI-liuosta lisättäessä. Kun suodosta keitetään, se haihtuu eikä mitään haihdutusjäännöstä jää jäljelle.

Valkoinen kiinteä aine D voidaan valmistaa kuumentamalla ainetta A ilmattomassa tilassa. D:n eksoterminen reaktio veden kanssa tuottaa värittömän liuoksen. Jos liuosta säilytetään avoimessa astiassa, muuttuu liuos hitaasti valkoiseksi kiinteäksi aineeksi E ja vedeksi. Pitkään huoneenlämpötilassa kiinteää ainetta D säilytettäessä muuttuu se ilman vaikutuksesta myös aineeksi E. Kuitenkin D:tä ilmassa kuumentettaessa 500 °C:ssa muodostuu toinen valkoinen kiinteä aine F, joka veteen niukkaliukoinen ja jonka massa on vain 85.8% E:stä, joka saatiin samasta määrästä D:tä. F antaa ruskean värin reaktiossa happaman KI-liuoksen kanssa.

E voidaan muuttaa takaisin D:ksi, mutta tähän tarvitaan yli 1400 °C:een hehkutuslämpötila. B:n ja D:n välinen reaktio vedessä muodostaa saostuman C. Reaktioon liittyy luonteenomainen haju.

a) Laadi yhdisteiden A – F kaavat

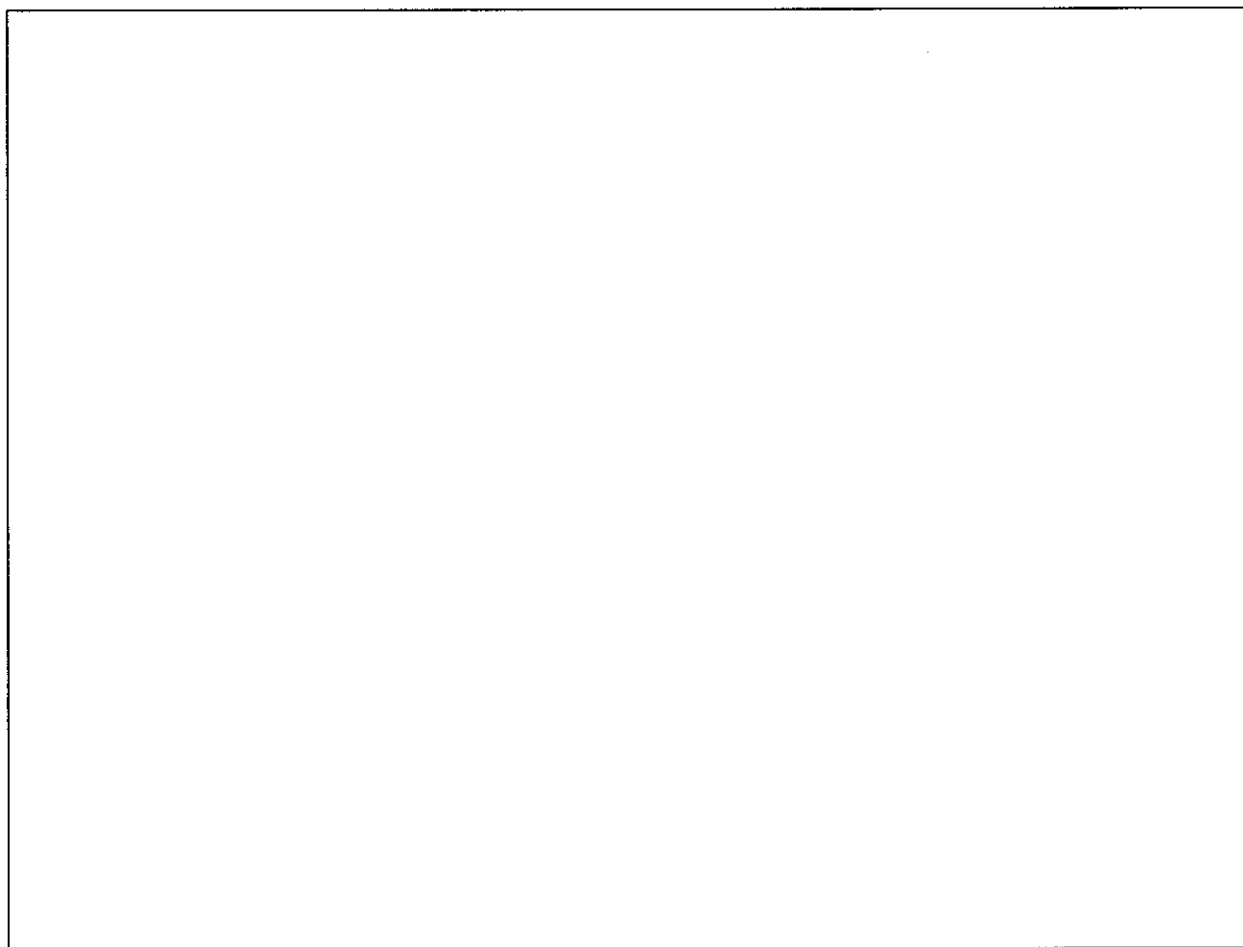
| | | |
|---|---|---|
| A | B | C |
| D | E | F |

b) Kirjoita kaikkien mainittujen reaktioiden tasapainoitettut reaktioyhtälöt. (B:n lämpötilasta riippuvaa hajoamisreaktiota ei tarvitse kirjoittaa.)

Reaktioyhtälöt:

Nimi:

Koodi: FIN-



Tehtävä 6**7% pisteistä**

| 6a | 6b | 6c | 6d | 6e | 6f | 6g | Task 6 |
|----|----|----|----|----|----|----|--------|
| 3 | 5 | 3 | 6 | 6 | 12 | 10 | 45 |
| | | | | | | | |

Höytymäinen vihertävä saostuma havaitaan, kun kloorikaasua kuplitetaan veteen lämpötilassa, joka on lähellä veden jäätymispistettä. Vastaavia saostumia muodostuu muillakin kaasulla kuten metaanilla ja jalokaasuilla. Nämä materiaalit ovat mielenkiintoisia, koska niin kutsuttuja metaani-hydraatteja on väitetty esiintyvän suurina määrinä luonnossa (määrissä, jotka ovat verrattavissa muihin maakaasuesiintymiin).

Näillä saostumilla on kaikilla samantyyppinen rakenne. Vesimolekyylit muodostavat lämpötiloissa, jotka ovat vähän jäätymispisteen yläpuolella, vetysidoksista koostuvia rakenteita. Kaasumolekyylit stabiloivat rakennetta täyttämällä veden rakenteeseen jääviä melko suuria koloja ja muodostavat tällöin nk. klatraatteja (eli sulkeumayhdisteitä).

Kloori- ja metaaniklatraateilla on sama rakenne. Rakenne koostuu 20 vesimolekyylin muodostamista dodekaedreista. Kiteen alkeiskopin voidaan ajatella olevan tilakeskeinen kuutiollinen, joka on muodostunut edellä mainituista dodekaedreista, joita voidaan pitää lähes pallomaisina. Dodekaedrit ovat liittyneet toisiinsa sellaisten ylimääräisten vesimolekyylien kautta, jotka sijaitsevat alkeiskopin sivutahkoilla. Kullakin alkeiskopin sivutahkolla on kaksi vesimolekyyliä. Alkeiskopin särmän pituus on 1.182 nm.

Rakenteessa on kahdenlaisia koloja. Yksi on dodekaedrin sisällä (**A**). Nämä ovat hiukan pienempiä kuin toisentyyppiset kolot (**B**), joita on kussakin alkeiskopissa 6 kappaletta.

a) Kuinka monta A-tyyppistä koloa on yhdessä alkeiskopissa?

b) Kuinka monta vesimolekyyliä on yhdessä alkeiskopissa?

c) Jos kaikissa koloissa on yksi vierasmolekyylit, niin mikä on vesimolekyylien lukumäärän suhde vierasmolekyylien lukumäärään?

d) Metaanihydraatti muodostaa c):ssä mainitun rakenteen lämpötilavälillä 0-10 °C. Mikä on klatraatin tiheys?

Nimi:

Koodi: FIN-

Tiheys:

- e) Kloorihydraatin tiheys on 1.26 g/cm^3 . Mikä on vesimolekyylien ja vierasmolekyylien lukumäärän suhde kiteessä?

Suhde:

Mitkä kolot ovat todennäköisesti täyttyneet virheettömässä kloorihydraattikiteessä?
Merkitse yksi tai useampi.

Jotkut A Jotkut B Kaikki A Kaikki B

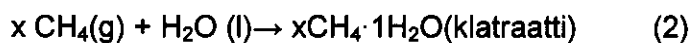
Kovalenttisäde kuvaa atomien välistä etäisyyttä, kun atomit ovat liittyneet toisiinsa kovalenttisilla sidoksilla. van der Waalsin (nonbonded) säteet antavat mitan atomien koolle silloin, kun ne eivät ole sitoutuneet toisiinsa kovalenttisesti (nk. kovapallomalli).

| Atom | Kovalenttisäde (pm) | Nonbonded-säde (pm) |
|------|---------------------|---------------------|
| H | 37 | 120 |
| C | 77 | 185 |
| O | 73 | 140 |
| Cl | 99 | 180 |

f) Näiden atomien kovalenttisten ja nonbonded-säteiden avulla arvioi ylä- ja alarajat niiden atomien keskimääräisille säteille, jotka voivat olla mainituissa koloissa. Merkitse päättyisi näkyviin.

$\langle r(\mathbf{A}) \rangle$ $\langle r(\mathbf{B}) \rangle$

Tarkastelkaamme seuraavia prosesseja



g) Mitkä ovat seuraavien moolisten suureiden merkit, kun tarkastellaan yllä esitettyjä reaktioita (kirjoitettuun suuntaan) lämpötilassa 4 °C? Merkitse, joko –, 0 tai +.

| | merkki |
|---------------------------------|--------|
| $\Delta G_m(1)$ | |
| $\Delta G_m(2)$ | |
| $\Delta H_m(1)$ | |
| $\Delta H_m(2)$ | |
| $\Delta S_m(1)$ | |
| $\Delta S_m(2)$ | |
| $\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$ | |
| $\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$ | |

Tehtävä 7

8% pisteistä

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

Ditionaatti-ioni ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) on melko reagoimaton epäorgaaninen ioni. Sitä voidaan valmistaa kuplittamalla rikkidioksidia jääkylmään veteen, johon lisätään mangaanidioksidia pienin erin. Ditionaatti- ja sulfaatti-ionit muodostuvat näissä olosuhteissa.

a) Laadi kaksi tasapainotettua reaktioyhtälöä reaktioista.

Kun reaktio on tapahtunut täydellisesti, $\text{Ba}(\text{OH})_2$:a lisätään reaktioseokseen, kunnes sulfaatti-ionit ovat täydellisesti saostuneet. Tätä seurataan lisäämällä Na_2CO_3 :a.

b) Laadi tasapainoitettu reaktioyhtälö reaktiolle, joka tapahtuu, kun Na_2CO_3 :a lisätään.

Natriumditionaatti kiteytyy, kun osa liuottimesta haihdutetaan. Valmistetut kiteet liukenevat hyvin veteen eivätkä saostu BaCl_2 -liuoksella. Kun kiinteää ainetta kuumennetaan ja pidetään $130\text{ }^\circ\text{C}$:een lämpötilassa, havaitaan 14.88 %:nen massan pieneneminen. Tuotteena saatu valkoinen jauhe liukenee veteen eikä saostu BaCl_2 -liuoksella. Kun toista näytettä alkuperäisistä kiteistä säilytetään $300\text{ }^\circ\text{C}$:een lämpötilassa muutamia tunteja, tapahtuu 41.34 %:nen massan pieneneminen. Tuotteena saatu valkoinen jauhe liukenee veteen ja antaa saostuman BaCl_2 -liuoksella.

c) Anna valmistettujen kiteiden koostumus (kaava) ja kirjoita tasapainotetut reaktioyhtälöt kahdelle vaiheelle, jotka tapahtuvat kuumennuksen aikana.

Kaava:

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

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

Vaikka ditionaatti-ioni on melko hyvä pelkistin termodynaamisesti, se ei reagoi huoneenlämpötilassa hapettimien kanssa vesiliuoksessa. Kuitenkin 75 °C:een lämpötilassa se voidaan hapettaa happamassa liuoksessa. Eräs kineettinen koesarja toteutettiin bromi hapettimena.

d) Laadi tasapainoitettu reaktioyhtälö bromin ja ditionaatti-ionin välisestä reaktiosta.

Reaktion alkunopeudet (v_0) määritettiin useaan kertaan 75 °C:een lämpötilassa.

| $[\text{Br}_2]_0$ (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) Määritä reaction kertaluku Br_2 :n, H^+ :n ja $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$:n suhteen, reaktion kokeellinen nopeuslaki sekä nopeusvakion lukuarvo ja yksikkö.

Reaktion kertaluku Br_2 :

H^+ :

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

Kokeellinen nopeuslaki:

k:

Samanlaisissa kokeissa klooria, bromaatti-iona, vetyperoksidia ja kromaatti-iona on käytetty hapettimina lämpötilassa 75 °C. Näiden prosessien nopeusvakiot ovat analogisia bromille saatujen kanssa. Nopeusvakioiden yksiköt ovat samat, ja arvot ovat $2.53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2.60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2.56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2) ja $2.54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Kokeita tehtiin myös happamassa natriumditionaattiliuoksessa ilman mitään hapetinta. Kun prosessia seurattiin UV-spektrofotometrillä, huomattiin uuden absorptiovyön ilmestyvän aallonpituuden 275 nm paikkeille. Vaikka vetysulfaatti-ioni voidaan havaita reaktiotuotteena, se ei absorboi lainkaan valoa 200 nm:n yläpuolella.

- f) Anna kaava sille pääasialliselle spesiekselle, joka aiheuttaa uuden absorptiovyön ja kirjoita näkyviin tasapainoitettu yhtälö sille kemialliselle reaktiolle, joka tapahtuu ilman hapettimia.

Spesies:

Reaktio:

Tehtiin koe absorbanssin seuraamiseksi aallonpituudella 275 nm. Alkuperäiset pitoisuudet olivat: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol/dm}^3$, ja lämpötila oli 75 °C. Havaittiin käyrä pseudo-ensimmäisen kertaluvun reaktiolle, jonka puoliintumisaika oli 10 tuntia ja 45 minuuttia.

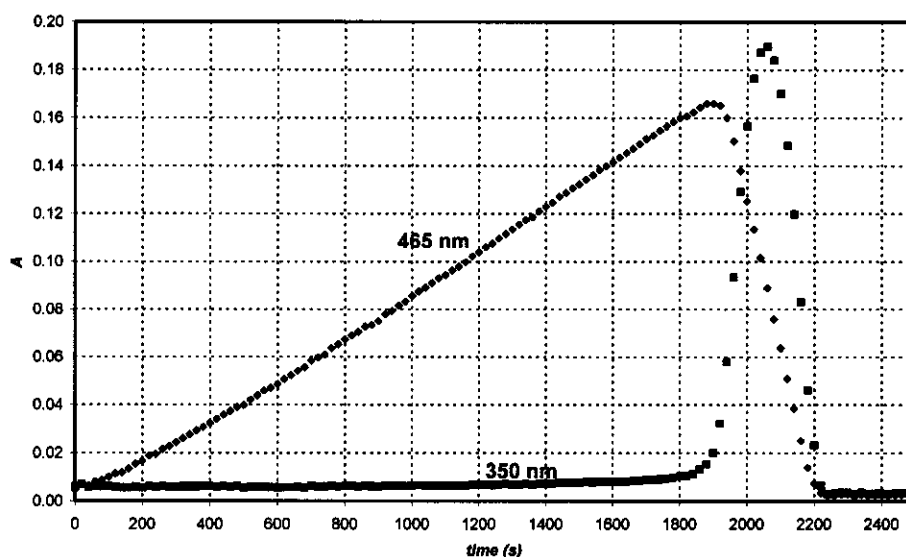
- g) Laske reaktion nopeusvakio.

k:

Ehdota tasapainoitettua reaktioyhtälöä sen kemiallisen reaktion nopeutta määräävälle vaiheelle, joka käytti hapetinta.

Nopeutta määräävä vaihe:

Kun perjodaatti-iona (joka on vesiliuoksissa muodossa H_4IO_6^-) käytettiin hapettamaan ditionaatti-iona, samassa kokeessa havaittiin kaksi kuvassa esitettyä kineettistä käyrää mittauslämpötilan ollessa 75 °C, kun mittaukset tehtiin kahdella eri aallonpituudella. Lähtöpitoisuudet olivat $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol/dm}^3$ ja $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol/dm}^3$. Aallonpituudella 465 nm ainoastaan I_2 absorboi, ja sen moolinen absorptiokerroin on $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Aallonpituudella 350 nm ainoastaan I_3^- absorboi, ja sen moolinen absorptiokerroin on $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Optinen valotie oli 0.874 cm.



- h) Kirjoita näkyviin tasapainoitettu kemiallinen reaktioyhtälö sille reaktiolle, joka tapahtuu alueella absorbanssin kasvaessa aallonpituudella 465 nm, ja sille reaktiolle, joka tapahtuu alueella absorbanssin vähetessä aallonpituudella 465 nm.

Lisääntyessä:

Vähetessä:

Laske odotettavissa oleva aika kineettisellä käyrällä olevan maksimiabsorbanssin saavuttamiseksi aallonpituuden ollessa 465 nm.

t_{\max} :

Anna kasvavien ja vähenevien alueiden kineettisten käyrien kulmakertoimien oletettavissa oleva suhde aallonpituudella 465 nm

Kulmakertoimien suhde:

Tehtävä 8 7 % kokonaispisteistä

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

Ms. Z on lahjakas opiskelija, jonka tutkimustehtävänä oli mitata lantanidi(III)-ionien kompleksoitumista uusien komplekseja muodostavien ligandien kanssa. Eräänä päivänä hän seurasi UV/näkyvän valon absorptiota spektrofotometrillä systeemille, jossa oli Ce(III)-ioneja ja erityisen huonosti kompleksoivaa ligandia. Hän huomasi, että 12-tuntisen kokeen loputtua muutamia pieniä kuplia oli muodostunut suljettuun kyvetiin. Hän huomasi pian, että ligandin läsnäolo ei ollut tarpeen kuplien muodostumiselle. Hän jatkoi kokeitaan happamalla CeCl₃-liuoksella. Kuplanmuodostusta ei tapahtunut, kun hän säilytti liuosta spektrofotometrissä käynnistättä laitetta. Seuraavaksi Ms. Z käytti pientä kvartsiastiaa, johon hän asensi kloridi-ioniselektiivisen elektrodin. Hän saattoi myös ottaa näytteitä säännöllisesti spektrofotometriin mittauksiin. Hän kalibroi kloridi-ioniselektiivisen elektrodin käyttäen kahta eri NaCl-liuosta. Hän sai seuraavat tulokset:

| c_{NaCl} (mol/dm ³) | E (mV) |
|--|----------|
| 0.1000 | 26.9 |
| 1.000 | -32.2 |

- a) Kirjoita näkyviin yhtälö tuntemattoman liuoksen kloridi-ioniliuoksen pitoisuuden laskemiseksi perustuen elektrodin jännitelukemaan (E).

[Cl⁻] =

Ms. Z määrittä myös moolisen absorptiokertoimen ionille Ce³⁺ ($\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) aallonpituudella 295 nm ja varmuuden vuoksi myös ionille Ce⁴⁺ ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- b) Kirjoita näkyviin yhtälö Ce³⁺-ionin pitoisuuden laskemiseksi perustuen absorbanssilukemaan (A) aallonpituudella 295 nm. Liuos sisälsi CeCl₃:a (kyvetin paksuus: 1.000 cm).

[Ce³⁺] =

Ms. Z valmisti liuoksen, jossa oli 0.0100 mol/dm³ CeCl₃:a ja 0.1050 mol/dm³ HCl:a. Hän aloitti kokeensa sytyttämällä kvartsilampun. HCl ei absorboi aallonpituudella 295 nm.

- c) Mitkä olivat oletetut alkuarvot absorbanssille ja jännitteelle?

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

$E =$

Ennen kvantitatiivista määrittystä Ms. Z keräsi muodostunutta kaasua huolellisesti neutraloituun liuokseen, jossa oli metyylioranssia (happo-emäs - ja redox-indikaattori). Vaikka hän näki kuplien menevän liuoksen läpi, liuoksen väri ei muttunut, eikä edes haalistunut koko päivän aikana.

d) Kirjoita näkyviin kaavat niille kahdelle kaasulle (jotka koostuisivat valaistun näytteen sisältämistä alkuaineista), jotka eivät voi tulla kyseeseen kokeen antaman tuloksen perusteella.

Kvantitatiivisen määrittelyn aikana Ms Z kirjasi säännöllisesti arvot absorbanssille ja jännitteelle. Spektrofotometrinen mittausten epävarmuus oli ± 0.002 ja jännitemittausten määrittystarkkuus ± 0.3 mV.

| aika (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) Anna Ce^{3+} -, Cl^- - ja H^+ -pitoisuuksien keskimääräinen muutosnopeus

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

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

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

Seuraavana päivänä Ms. Z käytti voimakasta monokromaattista valonsädettä (254 nm), jonka intensiteetti oli 0.0500 W. Valo kulki 5 cm:ä paksun kvartsisen valoreaktorin läpi, joka oli täynnä sitä samaa hapanta CeCl_3 -liuosta, jota hän oli käyttänyt aiemmin. Hän mittasi molaarisen absorptiokertoimen Ce^{3+} :lle ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) aallonpituudella 254 nm.

f) Kuinka suuri prosentuaalinen osuus valosta absorboitui kokeen aikana?

Laitteistonsa avulla hän pystyi johtamaan kaasua ensin kuivausputkeen, joka poisti mukana olleiden pienet määrät vettä, ja sitten suljettuun astiaan, jonka tilavuus oli 68 cm^3 . Astiassa oli suuritarkkuuksinen manometri ja sytytin. Hän täytti ensin astian kuivalla argonilla paineeseen 102165 Pa ja sytytti sitten lampun. 18,00 tunnin kuluttua paine saavutti arvon 114075 Pa. Laitteiston lämpötila oli $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$.

g) Laske astiaan kootun kaasun ainemäärä.

n_{gas} :

Tässä vaiheessa Ms. Z sammutti valolähteen ja painoi sytytysnappulaa. Kun astia oli jäähtynyt alkuperäiseen lämpötilaan, kaasun lopullinen paine oli 104740 Pa.

Ehdota kaavaa tai kaavoja kerätyille kaasulle tai kerätyille kaasuille ja kirjoita näkyviin kaava tai kaavat muodostuneelle tai muodostuneille kaasu(i)lle. Kirjoita näkyviin tasapainoitettu reaktioyhtälö valottamisen aikana tapahtuneelle reaktiolle.

Kaasu(t):

Reaktio:

h) Mikä lopullinen paine olisi ollut sytyttämisen jälkeen, jos astia olisi täytetty 24 tuntia ennen sytyttämistä?

$p =$

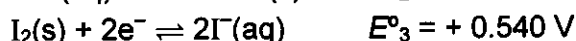
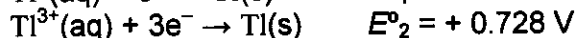
i) Laske tuotteenmuodostuksen kvanttisuhde (kvanttisaalis) Ce(III)-liuoksessa.

Kvanttisuhde:

Tehtävä 9 6 % kokonaispisteistä

| | | | | |
|----|----|----|----|-----------|
| 9a | 9b | 9c | 9d | tehtävä 9 |
| 12 | 21 | 15 | 9 | 57 |
| | | | | |

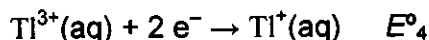
Tallium esiintyy kahdella eri hapetusasteella: Tl^+ and Tl^{3+} . Jodidi-ionit voivat muodostaa vesiliuoksissa jodin kanssa trijodidi-ionina (I_3^-). Standardipotentiaalit eräille asiaan liittyville reaktioille::



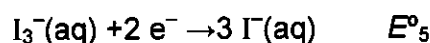
Tasapainovakio reaktiolle $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$: $K_1 = 0.459$.

Käytä lämpötilaa $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ tämän tehtävän yhteydessä.

a) Laske redox-potentiaali seuraaville reaktioille:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Kirjoita näkyviin empiiriset kaavat kaikille niille mahdollisille neutraaleille yhdisteille, jotka sisältävät yhden talliumionin ja minkä tahansa lukumäärän jodidi- ja/tai trijodidi-ioneja anionina tai anioneina.

On olemassa empiirinen kaava, joka voi kuulua kahdelle eri yhdisteelle. Mikä?

Nimi:

Koodi: FIN-

Kumpi kahdesta edellämainitusta isomeeristä on pysyvä normaaliolosuhteissa standardipotentiaaliarvojen perusteella? Kirjoita näkyviin se kemiallinen reaktio, joka liittyy talliumjodidin toisen isomeerin isomerisaatioon.

Stabiilimpi:

Isomerisaatio:

Kompleksinmuodostus voi muuttaa tätä tasapainoa. Kumulatiivinen kompleksinmuodostusvakio reaktiolle $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ on $\beta_4 = 10^{35.7}$

- c) Kirjoita näkyviin se reaktio, joka tapahtuu, kun pysyvämmän talliumjodidin isomeeriä sisältävään liuokseen lisätään ylimäärä kaliumjodidia KI. Laske tasapainovakio tälle reaktiolle.

Reaktio:

K_2 :

Jos pysyvämmän isomeerin liuokseen lisätään voimakkaasti emäksistä reagenssia, syntyy mustaa sakkaa. Kun sakasta poistetaan vettä, jäännös sisältää 89.5% (massaprosentti) talliumia.

- d) Mikä on tämän yhdisteen empiirinen kaava? Esitä laskut. Kirjoita näkyviin tasapainoitettu reaktioyhtälö, joka liittyy yhdisteen muodostumiseen.

Nimi:

Koodi: FIN-

Kaava:

Reaktioyhtälö: