

40. alþjóðlega
ólympíukeppnin í
efnafræði

Fræðilegur hluti

17. júlí 2008
Búdapest, Ungverjaland

Leiðbeiningar

- Ritaðu nafn þitt og keppnisnúmer á hverja síðu.
- Þú hefur fimm klukkustundir til að ljúka verkefnunum. Byrjaðu einungis þegar þér er sagt að BYRJA.
- Notaðu einungis pennann og vasareikninn sem eru til staðar.
- Þú verður að skrifa allar niðurstöður á viðeigandi svæði á verkefnablöðunum. Það verður ekki farið yfir það sem er skrifað annars staðar. Notaðu bakhliðar blaðanna ef þú þarft krassblóð.
- Þú verður að skrifa alla útreikninga á viðeigandi svæði á verkefnablöðunum. Ef þú skrifar bara niður rétt lokasvar á flóknu verkefni þá færðu engin stig fyrir það verkefni.
- Þegar þú hefur lokið vinnu við verkefni, þá þarftu að setja verkefnablöðin í umslag sem þér hefur verið afhent. Ekki loka umslaginu.
- Þú verður að hætta allri vinnu við verkefni þegar þér er sagt að STOPPA. Seinkun upp á þrjár mínútur mun leiða af sér ógildingu fræðilega hlutans.
- Ekki fara úr sætinu þínu fyrr en umsjónarmenn hafa gefið leyfi til þess.
- Verkefnið er alls 25 blaðsíður.
- Opinbera enska útgáfa þessa prófs er fánleg til skýringar. Þú þarft að biðja um hana.

Fastar og formúlur

Avogadrosartalan: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Kjörgasjafna: $pV = nRT$

Gas fastinn: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ Gibbs orka: $G = H - TS$

Faraday fastinn: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$

Planck fastinn: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ Nernst jafnan: $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$

Ljósraði: $c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ Orka ljóseindar: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Núll á Celsíus kvarðanum: $273,15 \text{ K}$ Lambert-Beer lögmálið: $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$

Þegar jafnvægisfastar eru reiknaðir eru allir styrkir miðaðir við 1M ($=1 \text{ mól/dm}^3$) staðalstyrk. Gerið ráð fyrir að allar gastegundir sem koma fyrir hegði sér líkt og kjörgas.

Lotukerfið

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 -

Verkefni 1

6% af heildinni

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

Merkimiði flösku með þynntri vatnslausn af sýru skemmdist. Aðeins var hægt að lesa styrk sýrunnar. Mæling með pH mæli leiddi í ljós að styrkur vetnisjóna í flöskunni er jafn styrknum sem gefinn er á merkimiðanum.

- a) Tiltaktu fjórar sýrur (notaðu efnaformúlur) sem hefðu getað verið í lausninni ef pH gildið hefði breyst um eina einingu þegar lausnin var þynnt tífalt.

--	--	--	--

- b) Gæti verið um brennisteinssýru að ræða í þynntu vatnslausninni?

Brennisteinssýra: $pK_{a2} = 1,99$

Já Nei

Ef já, reiknaðu pH gildið (eða reyndu að minnsta kosti að meta það) og sýndu útreikninga.

pH:

Nafn:

Nr.: ISL-

c) Gæti verið um ediksýru að ræða í þynntu vatnslausninni?

Ediksýra: $pK_a = 4,76$

Já Nei

Ef já, reiknaðu pH gildið (eða reyndu að minnsta kosti að meta það) og sýndu útreikninga.

pH:

Nafn:

Nr.: ISL-

- d) Gæti verið um EDTA (etýlen díamínó tetraedíksýra) að ræða í þynntu vatnslausninni? Þú mátt nota skynsamlegar nálganir.

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

Já Nei

Ef já, reiknaðu styrkinn.

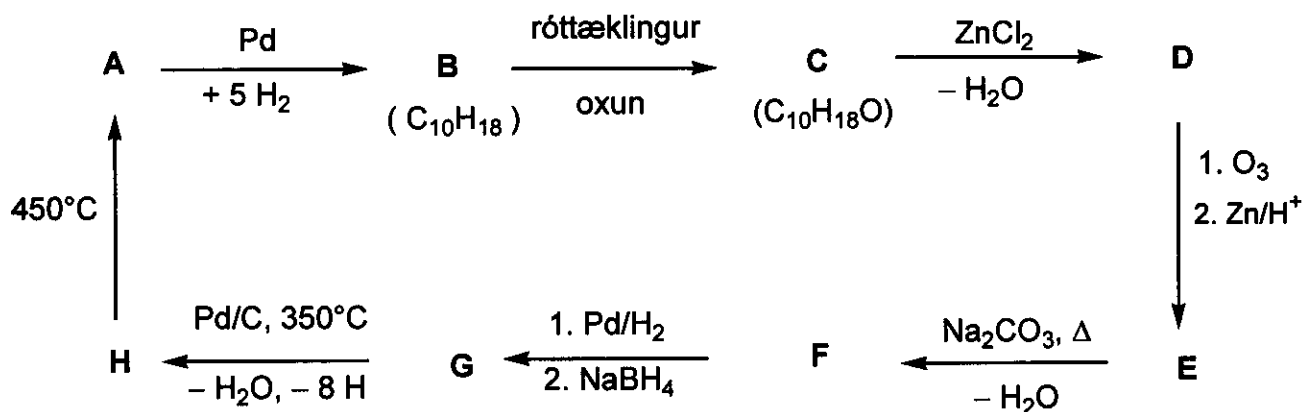
EDTA:

Verkefni 2

7% af heildinni

Verkefni 2
18

Ákvarðaðu byggingu efnanna A til H (ekki er búist við rúmefnafræði), með því að nota upplýsingarnar sem eru gefnar upp í eftirfarandi hvarfskema:



Vísbendingar:

- A er vel þekkt arómatískt efni sem inniheldur einungis kolefni og vetni.
- Hexan lausn af C hvarfast við natríum (hægt er að sjá gas losna). C hvarfast ekki við krómsýru.
- ^{13}C NMR lítrófsgreining sýnir að D og E innihalda einungis tvær gerðir af CH_2 hópum.
- Þegar lausn með E er hituð með natríum karbónati, þá myndast fyrst óstöðugt milliefni sem gefur F við afvötnun (e. *dehydration*).

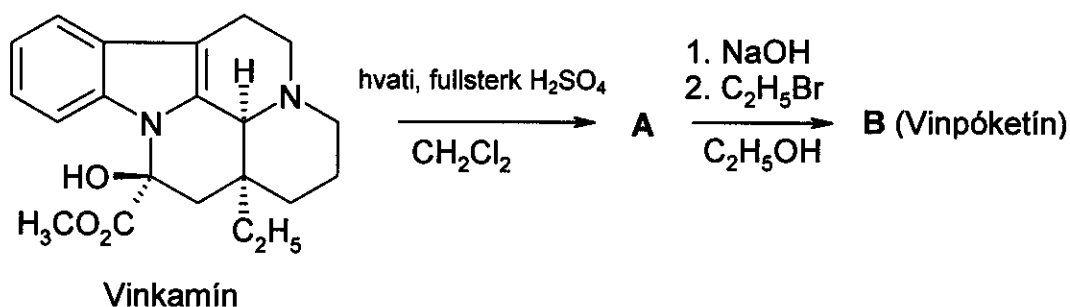
A	B	C	D
H	G	F	E

Verkefni 3

6% af heildinni

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

Vinpóketín (Cavinton®, Calan®) er eitt af mest seldu frumlyfjum sem hafa verið þróuð í Ungverjalandi. Smíði þess þarf náttúrulegan undanfara, (+)-vinkamín ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), sem er hægt að einangra úr vínviði, *vinca minor*. Umbreytingu (+)-vinkamíns yfir í vinpóketín er hægt að framkvæma með tveggja skrefa hvarfinu hér að neðan.



Öll efnin (A til F) eru handhverfuhrein efni.

- Frumefnahlutföll A eru: C 74,97%; H 7,19%; N 8,33% og O 9,55%.
- B hefur 3 aðrar rúmhverfur (e. *stereoisomers*).

a) Komdu með ágiskun á byggingu milliefnisins A og vinpóketíni B.

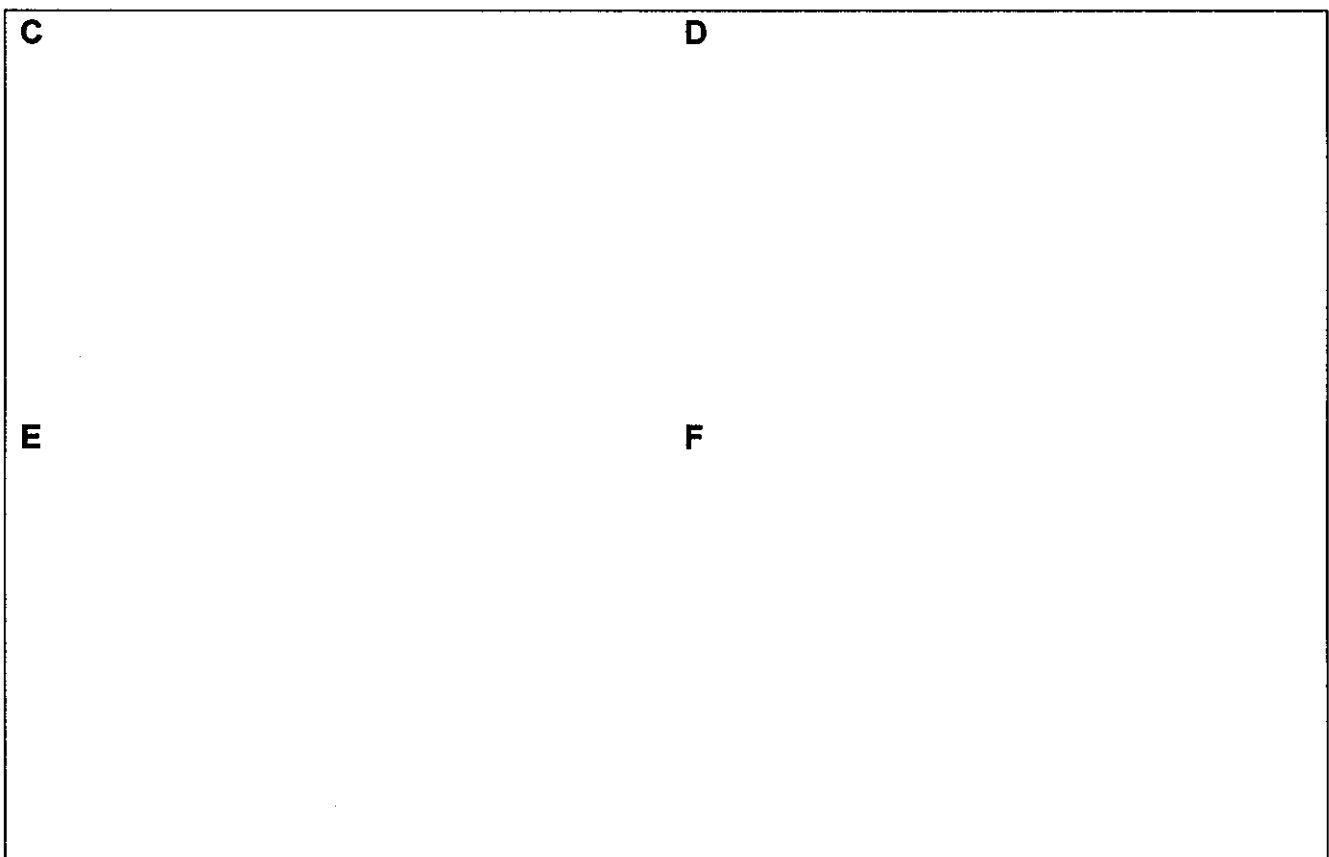
A	B

Rannsóknir, á niðurbroti lyfs í efnaskiptum líkama, eru umtalsverður hluti af skráningu þess. Það eru fjögur aðalniðurbrotsefni sem öll myndast úr vinpóketíni, B: C og D myndast í vötnunarhvörfum (e. *hydrolysis or hydration reactions*), á meðan E og F eru afurðir oxunar.

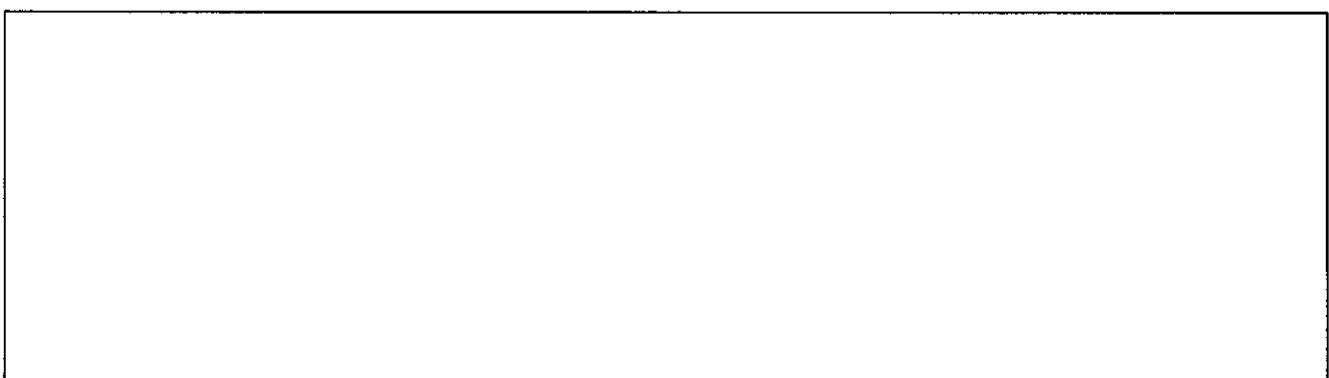
Vísbendingar:

- Súrleiki efnanna minnkar í röðinni **C** >> **E** >> **D**. Það er ekki súrt vetni í **F**.
- **C** og **E** hafa hvort um sig 3 aðrar rúmhverfur. Hinsvegar hafa **D** og **F** hvort um sig 7 aðrar rúmhverfur.
- **F** hefur 5 hringkerfi og er zwitterjón og hefur sömu frumefnahlutföll og **E**:
C 72,11%; H 7,15%; N 7,64% og O 13,10%.
- Myndun **E** úr **B** svipar til rafsækis hvarfs.
- Myndun **D** úr **B** er háð bæði hendni og staðsetningu.

b) Teiknaðu eina af mögulegum byggingum, fyrir öll niðurbrotsefnin **C**, **D**, **E** og **F**!



c) Teiknaðu ráphverfu (e. *resonance structure*) **B** sem útskýrir af hverju myndun **D** er háð staðsetningu. Þetta verður einnig að útskýra fjarveru hinnar ísómerunnar þar sem staðsetningin er önnur.



Verkefni 4

6% af heildinni

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

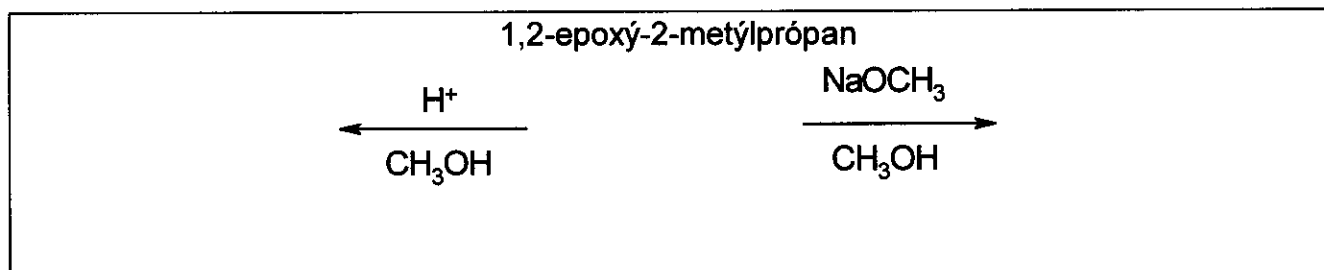
Eitt algengt hvarf epoxíða (oxírana) er hringopnun. Það er hægt að framkvæma það á nokkra máta.

Þegar hvörfin eru sýruhvötuð, þá svipar milliefnum til katjóna og karbeníum jóna (e. *carbenium ion-like*). Stefna (þ.e. hvort C-O tengið rofnar) hringrofs setinna epoxíða (oxírana) fer eftir stöðugleika milliefnisins, þ.e. karbeníum jónarinnar. Því stöðugri sem þessi milliefniskarbeníum jón er, því líklegra er að hún myndist. Hinsvegar þá myndast opin karbeníum jón (með planbyggingu) einungis ef að hún er 3° stigs, bensýlleg eða allýlleg.

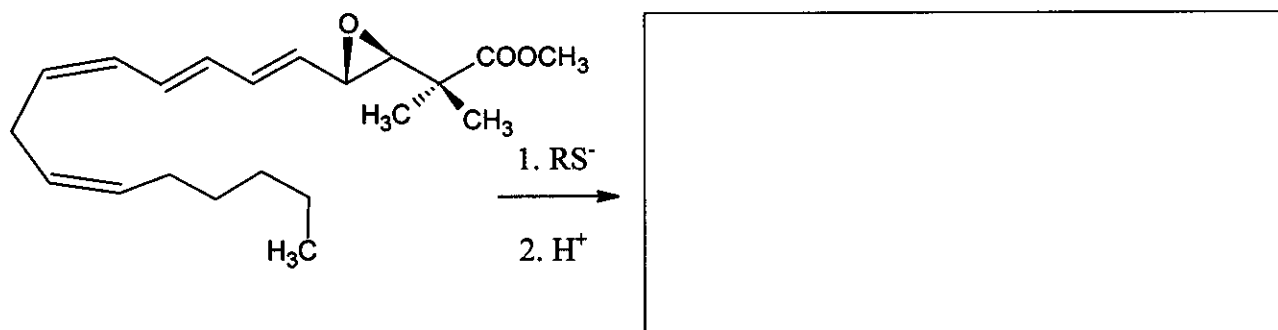
Við basahvatað hvarf, þá er það C-O tengi sem hefur minni steríska hindrun yfirleitt klofið.

Hafðu rúmeftafræði í huga í gegnum allt dæmið. Til þess að sýna rúmeftafræði þá skaltu bara nota \blacktriangleleft \cdots --- tengjataknið og ekkert annað þar sem þess þarf.

- a) Teiknaðu byggingu hvarfefnisins og ráðandi myndefna, þegar 1,2-epoxý-2-metýlprópan (2,2-dímetýl-oxíran) hvarfast við metanól við lágt hitastig, hvatað með
- brennisteinssýru
 - NaOCH₃.



- b) Teiknaðu byggingu ráðandi myndefnis þegar epoxýhringur eftirfarandi leukótrín afleiðu er opnaður með thíólati (RS⁻).



Hægt er að nota nokkur ólík gljúp og súr álsiliköt til þess að hvata hvörf alkýl epoxíða (oxírana). Í viðbót við hringopnun, þá sést að hring-dímerun er aðalhvargangurinn. Þetta myndar aðallega 1,4-díoxan afleiður (mettaðir sexhringir með tvö súrefnisatóm á stöðum 1,4).

Nafn:

Nr.: ISL-

- c) Teiknaðu byggingu(ar) líklegustu 1,4-díoxan afleiðunnar(-anna) þegar upphafsefnið er (S)-1,2-epoxýprópan ((S)-2-metýloxíran). Teiknaðu líka upp byggingu hvarfefnisins.

(S)-1,2-epoxýprópan myndefni

- d) Teiknaðu byggingu(ar) setnu 1,4-díoxananna, þegar epoxíðið sem er að hvarfast er (R)-1,2-epoxý-2-metýlbútan ((R)-2-etyl-2-metýloxíran). Teiknaðu líka byggingu hvarfefnisins.

(R)-1,2-epoxý-2-metýlbútan:

Bygging(ar) myndefnis(-efna):

- e) Teiknaðu byggingu(ar) setnu 1,4-díoxan afleiðanna, þegar þetta hvarf notar handhverfujafning (e. *racemic*) af 1,2-epoxý-2-metýlbútan (2-etyl-2-metýloxíran).

Verkefni 5

7% af heildinni

5a	5b	Verkefni 5
67	33	100

A og **B** eru hvít kristallskennd efni. Bæði eru auðleysanleg í vatni. Það er hægt að hita bæði þó nokkuð (upp að 200°C) án þess að það hafi áhrif á þau en bæði brotna niður við hærri hitastig. Ef vatnslausn með 20,00 g af **A** (sem er eilítið basískt, pH ≈ 8,5-9) er bætt út í vatnslausn með 11,52 g af **B** (sem er eilítið súrt, pH ≈ 4,5-5), þá myndast hvítt botnfall **C** sem vegur 20,35 g eftir síun, þvott og þurrkun. Vökvinn, sem var síaður frá, er í raun hlutlaus og hvarf þess í súrri KI lausn gefur brúnan lit. Þegar hann sýður, þá gufar hann upp án þess að skilja neitt eftir sig.

Hvíta fastefnið **D** er hægt að búa til með því að hita **A** lofffirt (án lofts). Útvermna efnahvarf **D** við vatn gefur litlausa lausn. Úr þessari lausn, ef hún er geymd í opnu íláti, fellur rólega út hvíta fastefnið **E** og eftir verður vatn. Við langtímageymslu í lofti, þá breytist **D** (á föstu formi) líka í **E**. Hinsvegar ef **D** er hitað í lofti við 500°C þá fæst annað hvítt efni **F**, sem er torleyst í vatni og hefur einungis 85,8% af massa **E** sem er myndað úr sama massa af **D**. **F** gefur brúnan lit, þegar það hvarfast við súra KI lausn.

Hægt er að breyta **E** aftur í **D**, en það krefst bruna fyrir ofan 1400°C. Hvarf **B** og **D** í vatni gefur botnfallið **C**. Þessu hvarfi fylgir einkennandi lykt.

- a) Skrifaðu niður efnaformúlur efnanna A til F

A	B	C
D	E	F

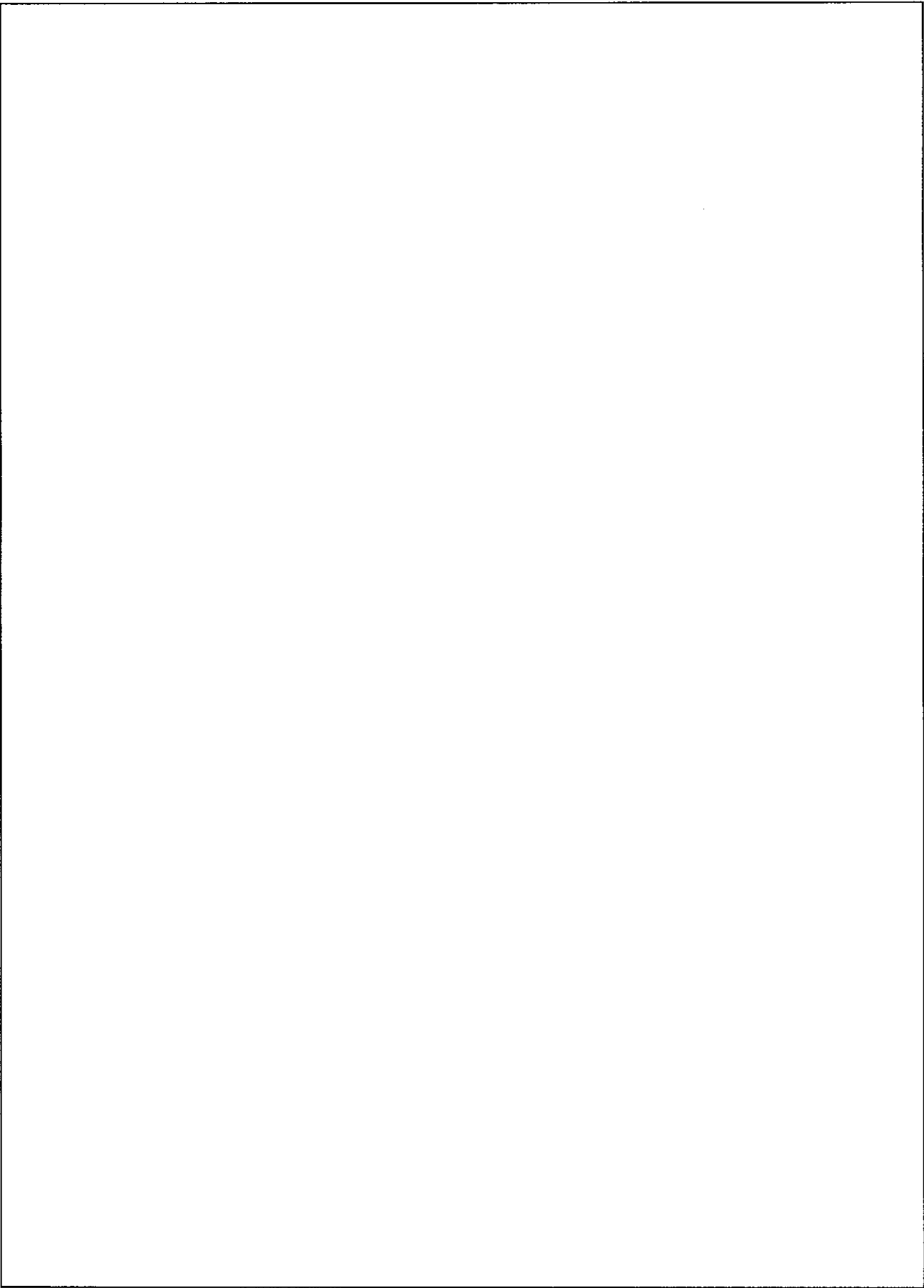
- b) Skrifaðu stilltar efnajöfnur fyrir öll hvörfin sem minnst er á. (Jafna niðurbrots **B** við háan hita er ekki nauðsynleg).

Jöfnur:

(meira pláss á næstu síðu)

Nafn:

Nr.: ISL-



Verkefni 6

7% af heildinni

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

Þegar klórgas er látið bóla í gegn um vatn sem er nálægt frostmarki má sjá grænleitt fjaðurkennt botnfall myndast. Svipuð botnföll myndast hjá öðrum gastegundum svo sem metani og eðalgastegundunum. Þessi efni eru áhugaverð því gífurlega mikið magn af metan-hydrötum eiga að vera til í náttúrunni (í sambærilegu magni og er í uppsprettum annarra náttúrulegra gasefna).

Þessi botnföll hafa öll svipaða byggingu. Sameindir í vatni, sem er rétt ofan við frostmark, mynda byggingareiningar með vetnistengjum. Gastegundirnar styrkja þessa byggingu með því að fylla tiltölulega stórar holur sem eru í henni. Efnin sem myndast svona eru nefnd klatröt.

Kristallar klór- og metan-klatrata hafa sömu byggingu. Megin einkennin eru tólflötungar sem eru gerðir úr 20 vatnssameindum. Einingarsella kristalsins er "body-centered cubic" uppröðun á tólflötungunum sem eru nánast kúlulaga sameindir. Tólflötungarnir eru svo tengdir saman með vatnssameindum sem eru á flötum einingarsellunnar. Tvær vatnssameindir eru á hverjum fleti einingarsellunnar. Hliðarlengd einingarsellunnar er 1,182 pm.

Tvær gerðir af holum eru í byggingunni. Ein gerðin finnst inni í tólflötungunum (A). Þessi gerð er eitthvað minni en hin gerðin (B), en það eru 6 af gerð B í hverri einingarsellu.

a) Hvað eru margar holur af gerð A í hverri einingarsellu?

b) Hversu margar vatnssameindir eru í hverri einingarsellu?

c) Ef allar holur eru fylltar með aðskotasameind, hvert er þá hlutfall fjölda vatnssameinda og fjölda aðskotasameinda?

d) Metan-hydröt mynda byggingu eins og lýst er í c) við hitastig á bilinu 0-10 °C. Hver er eðlismassi klatratsins?

(meira pláss á næstu síðu)

Nafn:

Nr.: ISL-

Eðlismassi:

- e) Eðlismassi klór-hýdrats er 1.26 g/cm^3 . Hvert er hlutfall vatnssameinda og aðskotasameinda í slíkum kristal?

Hlutfall:

Hvaða holur eru líklega fylltar í fullkomnum klór-hýdrat kristal? Merktu við eitt eða fleiri svör.

Sumar A Sumar B Allar A Allar B

Samgildisgeisli (samgildisrádúsus) endurspeglar fjarlægðir milli frumeinda þegar þau eru tengd með samgildu tengi. Frumeindar- eða Van der Waals geisli gefur mælikvarða á stærð frumeinda þegar þau eru ekki tengd samgildum tengjum (þá er litið á þær sem harðar kúlur).

Frumeind	Samgildisgeisli (pm)	Frumeindargeisli (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

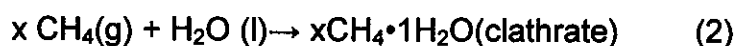
Nafn:

Nr.: ISL-

f) Notaðu upplýsingarnar um samgildis- og frumeindargeislana til að meta efri og neðri mörk fyrir meðalgeisla (meðalradius) holanna þar sem það er hægt. Sýndu rökstuðning þinn.

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

Líttu á eftirfarandi tvö ferli



g) Hvert er formerki eftirfarandi stærða per mól (m) miðað við ofangreind efnahvörf í þá átt sem er sýnd við 4°C? Notið merkingarnar -, + eða 0.

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

Verkefni 7

8% af heildinni

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

Dípíónat jónin ($S_2O_6^{2-}$) er frekar óhvarfgjörn ólífræn jón. Það er hægt að mynda hana með því að láta brennisteins-díoxíð bóla samfellt í gegn um ískalt vatn og bæta mangan díoxíði út í, í litlum skömmtum. Dípíónat og súlfat jónir myndast við þessar aðstæður.

a) Ritaðu stilltar efnajöfnur fyrir þessi tvö efnahvörf.

Eftir að hvörfunum lýkur, er $Ba(OH)_2$ bætt út í þangað til allar súlfat jónirnar í lausninni hafa myndað botnfall. Því næst er Na_2CO_3 bætt við.

b) Ritaðu stillta efnajöfnu sem lýsir efnahvarfinu sem á sér stað þegar Na_2CO_3 er bætt við.

Natríum dípíónat er svo kristallað með því að láta hluta af leysinum gufa upp. Kristallarnir leysast auðveldlega í vatni og mynda ekki botnfall með $BaCl_2$ lausn. Þegar kristallarnir eru hitaðir og hitastiginu haldið föstu við $130^\circ C$, þá tapast 14,88% af massa efnisins. Hvíta duftið sem eftir stendur leysist upp í vatni og myndar ekki botnfall með $BaCl_2$ lausn. Þegar öðru sýni af upprunalegu kristöllum er haldið við $300^\circ C$ í nokkrar klukkustundir tapast 41,34% af massa efnisins. Duftið sem eftir stendur leysist upp í vatni og myndar hvítt botnfall með $BaCl_2$ lausn.

c) Ritaðu efnaformúlu fyrir samsetningu upprunalegu kristallanna og ritaðu stilltar efnajöfnur fyrir efnahvörfin tvö sem eiga sér stað við hitun.

Formúla:

Efnahvarf ($130^\circ C$):

Efnahvarf ($300^\circ C$):

Þrátt fyrir að dípíónat jónin sé varmafræðilega tiltölulega góður afoxari, þá hvarfast hún ekki við oxara í lausnum sem eru við herbergishitastig. Hins vegar er hægt að oxu hana í súrum lausnum við 75°C. Nokkrar hraðfræðilegar tilraunir voru framkvæmdar þar sem bróm var notað sem oxari.

- d) Ritaðu stillta efnajöfnu efnahvarfsins sem á sér stað milli bróms og dípíónat jónarinnar.

Upphafshraðar (v_0) efnahvarfsins voru mældir í nokkrum tilraunum við 75°C.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmól/L)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mól/L)	$[\text{H}^+]_0$ (mól/L)	v_0 (nmól 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) Ákvarðaðu stig hvarfsins með tilliti til (m.t.t.) Br_2 , H^+ og $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, hraðalögmál efnahvarfsins sem er fengið með tilraununum og gildi hraðafastans ásamt einingu hans.

Stig hvarfs m.t.t. Br_2 :

m.t.t. H^+ :

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

Hraðalögmál fengið með tilraununum:

k:

Svipaðar tilraunir hafa verið framkvæmdar þar sem klór, brómat jón, vetnisperoxíð og krómatjón hafa öll verið notuð sem oxarar við 75°C. Hraðalögmálin eru sambærileg við hraðalögmálið sem fékkst þegar bróm var notað og einingar hraðafastanna eru þær sömu. Hraðafastarnir mældust $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), og $2,54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Tilraunir voru einnig framkvæmdar í súrri natríum díþíónat lausn án oxara. Fylgst var með ferlinu í ljósmæli sem mælir gleypni á útfjólubláa sviðinu og þá sást myndast nýtt gleypnisvæði/gleypniband við 275 nm. Þrátt fyrir að vetnis súlfat jón sé mælanlegt myndefni efnahvarfsins þá gleypir hún ekki ljós fyrir ofan 200 nm.

- f) Ritaðu efnaformúlu þess efnis sem er meginþátturinn í að mynda nýja gleypnibandið og ritaðu stillta efnajöfnu sem á sér stað þegar enginn oxari er til staðar.

Meginþáttur:

Efnahvarf:

Tilraun var framkvæmd til að fylgja eftir gleypninni við 275 nm með eftirfarandi upphafsstyrkjum: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ M}$ ($=\text{mól/dm}^3$) $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ M}$ og hitastiginu var haldið við 75°C. Næstum (*e. pseudo*) fyrstu gráðu hraðaferill kom í ljós með helmingunartíma sem nemur 10 klukkustundum og 45 mínútum.

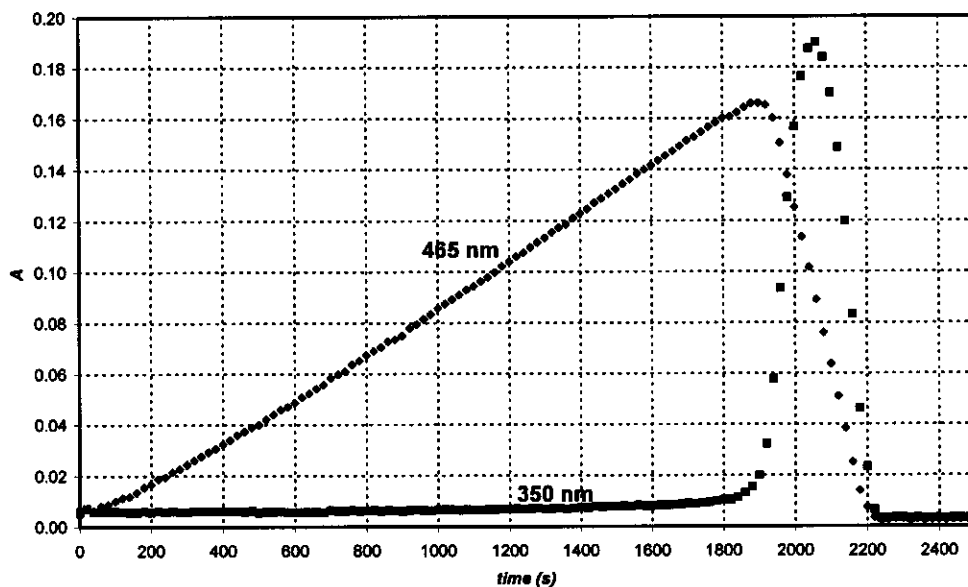
- g) Reiknaðu hraðafasta efnahvarfsins.

k:

Ritaðu tilgátu að stilltri efnajöfnu sem lýsir hraðatakmarkandi skrefi efnahvarfsins sem á sér stað þegar oxari er til staðar.

Hraðatakmarkandi skref:

Þegar perjóðat jón (sem er á forminu H_4IO_6^- í vatnslausnum) var notað sem oxari fyrir díþíónat jón, komu fram þeir tveir hraðafræðilegu ferlar sem eru sýndir á myndinni hér á eftir og voru þeir mældir við 75°C í sömu tilrauninni og við tvær mismunandi bylgjulengdir. Upphafsstyrkirir voru: $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ($=\text{mól/dm}^3$), $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ M}$, $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ M}$. Aðeins I_2 gleypir ljós við 465 nm og er gleypnistuðullinn $715 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($=\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Aðeins I_3^- gleypir ljós við 350 nm og er gleypnistuðull jónarinnar $11000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Ljósið ferðast í gegn um 0,874 cm af efni.



- h) Ritaðu stilltar efnajöfnur efnahvarfanna sem eiga sér stað þegar gleypnin eykst við 465 nm og þegar gleypnin minnkar við 465 nm.

Vaxandi gleypni:

Minnkandi gleypni:

Reiknaðu við hvaða tíma má búast við mestri gleypni á hraðafræðilega ferlinum sem var mældur við 465 nm.

t_{\max} :

Hvert er þitt mat á væntanlegu hlutfalli halla hraðafræðilega ferilsins sem er mældur við 465 nm á þeim stöðum sem hann minnkar og vex.

Hlutfall hallanna:

Verkefni 8

7 % af heildinni

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

Fröken Z var klár nemandi, sem fékk það rannsóknarverkefni að mæla komplexun (e. *complexation*) allra lanþaníð(III) jóna (e. *lanthanide(III) ions*) með nýlega hönnuðum tenglum til komplexunar. Dag einn þá var hún að fylgjast með UV-Vis (útfjólublátt-sýnilegt) gleypni með Ce(III) og sérlega lélegum komplexunartengli í ljósmælinum. Hún tók eftir að nokkrar loftbólur höfðu myndast í lokuðu sellunni einhvern tímann á meðan á hinni 12 tíma tilraun stóð. Brátt komst hún að því að ekki var nauðsynlegt að hafa tengilinn til þess að sjá myndun loftbólanna. Hún hélt því áfram með tilraunir sínar með súrri CeCl_3 lausn. Það kom engin loftbólumyndun þegar hún geymdi lausnina í ljósmælinum án þess að kveikja á honum. Næst notaði hún litla kvars flösku og setti í hana sértækt raftroð (e. *electrode*) fyrir klóríðjónir. Hún gat einnig tekið reglulega sýni úr flöskunni til ljósmælinga. Hún kvarðaði sértæka raftroðið með tveimur ólíkum NaCl lausnum og fékk eftirfarandi niðurstöður:

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

- a) Ritaðu formúlu til þess að reikna styrk klóríðjóna í óþekktu sýni út frá spennumælingu raftroðsins (E).

[Cl⁻] =

Fröken Z ákvarðaði einnig mólargleypnistuðul Ce^{3+} ($\epsilon = 35,2 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) við 295 nm, og, til vara, fyrir Ce^{4+} ($\epsilon = 3967 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

- b) Skriðu formúlu til þess að reikna út styrk Ce^{3+} út frá gleypnimælingu við 295 nm (A) á lausn sem inniheldur CeCl_3 (lengd kúvettu: 1,000 cm).

[Ce³⁺] =

Fröken Z bjó til lausn sem innihélt 0,0100 M (mol/L) CeCl_3 og 0,1050 M (mol/L) HCl, og byrjaði tilraunina sína á því að kveikja á kvartslampa. HCl gleypir ekki við 295 nm.

- c) Hvaða gleypni og spennu má búast við að mælist í upphafi?

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

$E =$

Áður en fröken Z hóf magnbundnar tilraunir þá safnaði hún gasinu sem myndaðist inn í vandlega hlutleysta lausn af metýl appelsínugulum (e. *methyl orange*), sem er sýru-basa og oxun/afoxunar litvísir. Þrátt fyrir að hún hafi séð loftbólur fara í gegnum lausnina, þá hvorki breyttist liturinn né dofnaði, jafnvel eftir einn dag.

- d) Skrifaðu formúlur tveggja gasa, sem eru sett saman úr frumefnum úr upplýsta/gegnumlýsta sýninu, sem geta ekki verið til staðar samkvæmt niðurstöðu tilraunarinnar.

Í magnbundnu tilrauninni hennar þá mældi hún gleypni og spennu reglulega. Óvissa gleypnimælinga ljósmælisins er $\pm 0,002$ og nákvæmni spennumælinganna er $\pm 0,3$ mV.

Tími [mín]	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) Áætlaðu meðalhraða breytinga á styrk Ce^{3+} , Cl^- og H^+ .

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

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

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

Næsta dag, þá notaði fröken Z sterkan einlitan ljósgeisla (254 nm) með 0,0500 W afl. Hún beindi þessu ljósi í gegnum 5 cm langt kvars ljóshvarfhylki (e. *photoreactor*) sem innihélt sömu súru CeCl_3 lausnina sem hún notaði áður. Hún mældi mólargleypnistuðul Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) við 254 nm.

- f) Hversu hátt prósentuhlutfall ljóss er gleypst í tilrauninni?

Hún leiddi gasið fyrst í gegnum þurrkrör, sem fjarlægði allar leyfar af vatnsgufum, og síðan inn í lokað hólfi. Hólfið hefur 68 mL rúmmál. Hólfið hefur mjög nákvæman þrýstingsmæli og kveikju/kveikjara (e. *igniter*). Fyrst fyllti hún hólfið af þurru argoni að 102165 Pa þrýstingi og kveikti síðan á lampanum. Á 18,00 klukkutímum, þá jókst þrýstingurinn upp í 114075 Pa. Hitastig tækjanna var 22,0°C.

Nafn:

Nr.: ISL-

g) Áætlaðu hve mikið af gasi hafði safnast í hólfið.

n_{gas} :

Á þessum tímapunkti slökkti fröken Z á ljósinu og kveikti í með kveikjunni. Þegar hólfið var búið að kólna niður í upprunalegt hitastig, þá var lokaprýstingurinn 104740 Pa.

Leggðu til formúlu(r) gastegundarinnar(-anna) sem myndaðist(-uðust) og var safnað. Skrifaðu stillta efnajöfnu fyrir upprunalega efnahvarfið sem gerist við lýsingu (e. *illumination*).

Gas(Gös):

Hvarf:

h) Hver væri lokaprýstingurinn eftir bruna ef að hólfið væri fyllt í 24 tíma á undan bruna?

$p =$

i) Áætlaðu skammtafræðilegar heimtur myndunar myndefnis(-efna) í Ce(III) lausninni.

Skammtafræðilegar heimtur:

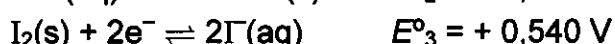
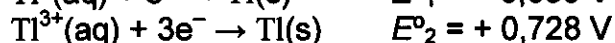
Verkefni 9

6 % af heildinni

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

Tallíum hefur tvö oxunarástönd: Tl^+ and Tl^{3+} . Joðíð jónir geta bundist joði til að mynda þrijoðíð jónir (I_3^-) í vatnslausnum.

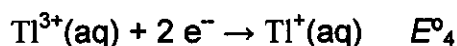
Eftirfarandi viðeigandi staðalafoxunarspennur eru gefnar:



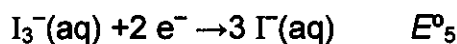
Jafnvægisfasti efnahvarfsins $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$ er $K_1 = 0,459$.

Notaðu $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ í þessu verkefni.

a) Reiknaðu staðalafoxunarspennu eftirfarandi efnahvarfa:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Ritaðu reynsluformúlur fyrir öll fræðilega möguleg hlutlaus efnasambönd tallíum jónar með joðíð- og/eða þrijoðíð jón/jónir sem anjón/anjónir.

Það er reynsluformúla sem getur tilheyrt tveimur mismunandi efnasamböndum. Hver þeirra er það?

Nafn:

Nr.: ISL-

Notaðu staðalafoxunarspennur til að rökstyðja hvor þessara tveggja ísómera, sem er minnst á hér að ofan, er stöðugri við staðalaðstæður. Ritaðu efnajöfnu sem lýsir því hvernig hitt tallíum joðíðið ísómerast (fer yfir í stöðugra ástandið).

Stöðugri ísómerinn:

Ísómerun:

Komplex myndun getur haft áhrif á þetta jafnvægi. Samsettur jafnvægisfasti fyrir komplexmyndunina $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ er $\beta_4 = 10^{35.7}$

- c) Ritaðu jöfnu efnahvarfsins sem á sér stað þegar lausn sem inniheldur stöðugri ísómerinn er meðhöndluð með yfirmagni af KI. Reiknaðu jafnvægisfasta þessa efnahvarfs.

Efnahvarf:

K_2 :

Ef lausn sem inniheldur stöðugra form ísómeranna er meðhöndluð með sterku basísku hvarfefni þá myndast svart botnfall. Eftir að vatn hefur verið fjarlægt úr botnfallinu inniheldur það 89,5% tallíum (með tilliti til massa).

- d) Hver er reynsluformúla þessa efnis? Ritaðu stillta efnajöfnu sem lýsir því hvernig það myndast.

Reynsluformúla:

Efnajafna: