

40th International
Chemistry Olympiad

Teorijski zadaci

17. srpnja 2008.

Budimpešta, Mađarska

Upute

- Napišite ime i vaš kod na svaku stranicu.
- Na raspolaganju imate 5 sati. Počnite tek nakon znaka START.
- Koristite samo olovku i kalkulator koji ste dobili.
- Svi rezultati moraju biti napisani u predviđeni prostor za odgovore. Odgovori izvan tog prostora neće biti bodovani. Koristite poledinu papira za pomoćne račune.
- U odgovarajuće prostore napišite sve potrebne račune koji se traže. Ako za složene zadatke napišete samo konačan rezultat, nećete dobiti bodove.
- Kada završite ispit, stavite sve papire u kuvertu. Nemojte je zalijepiti.
- Na znak STOP morate odmah završiti s radom. Ako kasnite 3 ili više minuta ispit će biti poništen.
- Ne napuštajte radno mjesto dok vam se ne dozvoli.
- Obrazac s pitanjima ima 26 stranica.
- U slučaju potrebe možete dobiti na uvid službenu verziju na engleskom jeziku.

Constants and Formulae

Avogadro
constant:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad \text{Ideal gas equation: } pV = nRT$$

Gas constant:

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{Gibbs energy: } G = H - TS$$

Faraday constant:

$$F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1} \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE_{\text{cell}}^\circ$$

Planck constant:

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \quad \text{Nernst equation: } E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$$

Speed of light:

$$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \quad \text{Energy of a photon: } E = \frac{hc}{\lambda}$$

Zero of the Celsius
scale:

$$273.15 \text{ K} \quad \text{Lambert-Beer law: } A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$$

U računima konstante ravnoteže za standardnu (usporedbenu) koncentraciju uzmite uvijek 1 mol/dm³. Svi se plinovi ponašaju idealno (tijekom cijelog ispita).

Periodic table with relative atomic masses

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 -							

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 -

Zadatak 1**6 % ukupnih bodova**

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

Etiketa na bočici s razrijeđenom vodenom otopinom kiseline je oštećena tako da se može pročitati samo koncentracija. pH-metar je pokazao da je koncentracija vodikovih iona jednaka vrijednosti na etiketi.

- a) Napišite formule za 4 kiseline koje bi mogle biti u bočici, ako se nakon deseterostrukog razrjeđenja pH promijeni za jedinicu.

--	--	--	--

- b) Je li moguće da razrijeđena otopina sadrži sumpornu kiselinu?

Sumporna kiselina: $pK_{a2} = 1,99$

Da Ne

Ako je moguće, izračunajte (ili barem procijenite) pH i pokažite postupak.

pH:

Ime:

Kod: CRO-

c) Je li moguće da otopina sadrži octenu kiselinu?

Octena kiselina $pK_a = 4,76$

Da Ne

Ako je moguće, izračunajte (ili barem procijenite) pH i pokažite postupak.

pH:

Ime:

Kod: CRO-

- d) Je li moguće da otopina sadrži EDTA (etilen diamino tetraoctenu kiselinu)? Možete koristiti smislenu aproksimaciju.

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

Da Ne

Ako je moguće, izračunajte koncentraciju.

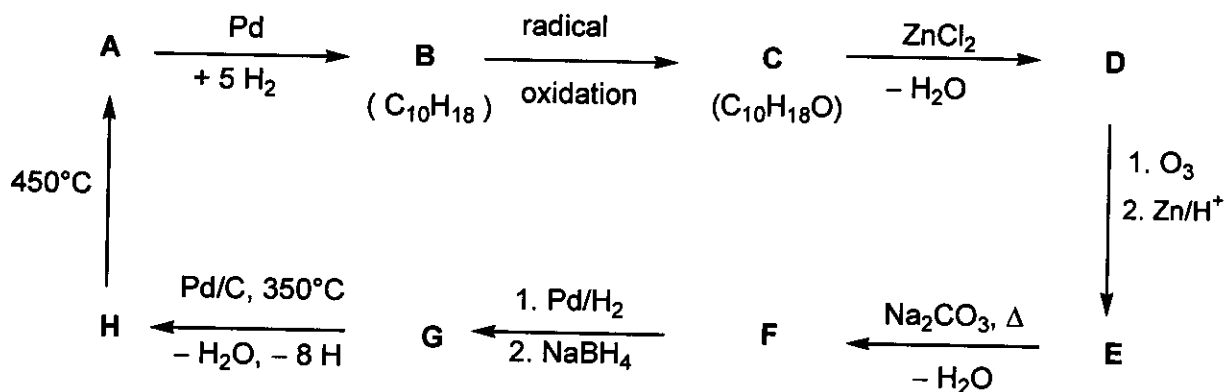
CEDTA:

Zadatak 2

7% ukupnih bodova

Zadatak 2
18

Na temelju podataka iz sheme odredite strukturne formule spojeva A-H (bez stereokemijskih oznaka):



Napomene:

- A je dobro poznati aromatski ugljikovodik.
- Otopina spoja C u heksanu reagira s natrijem (uz izdvajanje plinovitog produkta), dok spoj C ne reagira s kromnom kiselinom.
- ^{13}C NMR spektroskopija pokazala je da spojevi D i E sadrže samo dvije vrste CH_2 -skupina.
- Ako se otopina spoja E zagrijava s natrijevim karbonatom prvo nastaje nestabilni intermedijer koji nakon dehidratacije daje spoj F.

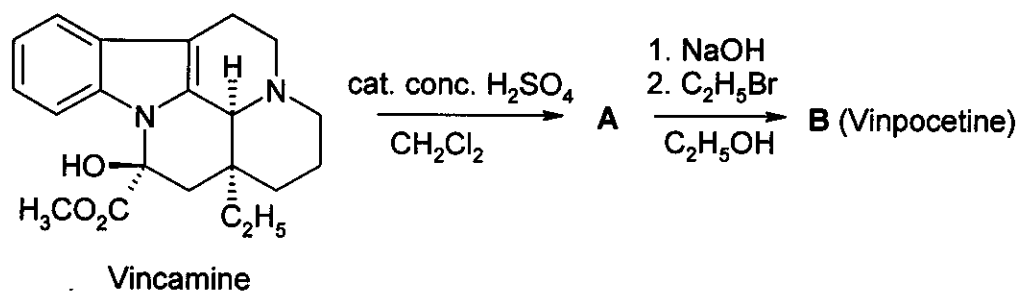
A	B	C	D
H	G	F	E

Zadatak 3

6% ukupnih bodova

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

Vinpocetin (Cavinton®, Calan®) je jedan od najbolje prodavanih originalnih lijekova otkrivenih u Mađarskoj. Njegova priprava polazi od prekursora, (+)-vinkamina ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), koji se izolira iz zimzelena, *Vinca minor*. Transformacija (+)-vinkamina u vinpocetin provodi se u dva koraka.



Svi spojevi (A do F) su enantiomerno čisti.

- Elementarni sastav spoja A je: C 74,97%, H 7,19%, N 8,33%, O 9,55%.
- Osim ovoga, B ima još 3 stereoizomera.

a) Predložite stereostrukturne formule intermedijera A i vinpocetina (B).

A	B
---	---

Za svaki lijek nužno je poznavanje njegovog metabolizma. Biotransformacijom vinpocetin (B) daje četiri glavna metabolita: C i D nastaju hidrolizom, odnosno hidratacijom, dok E i F nastaju oksidacijom.

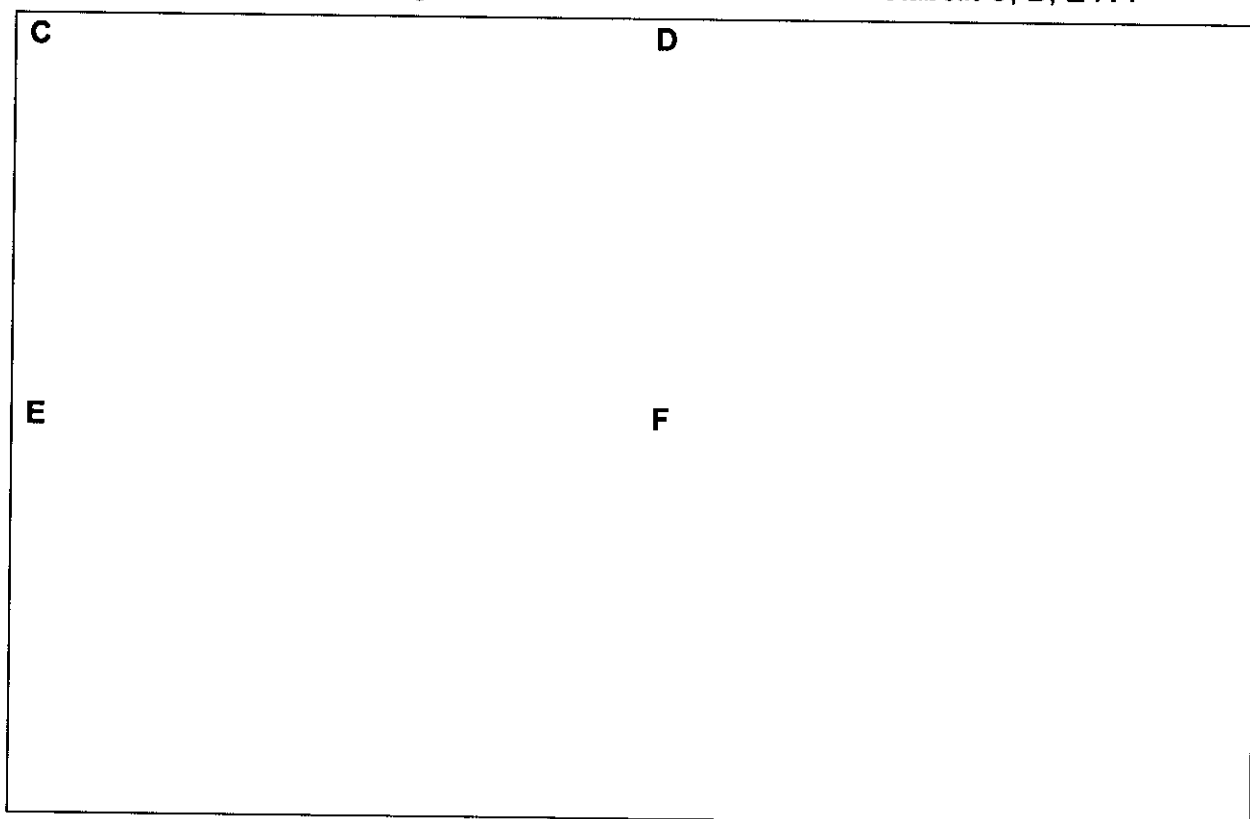
Ime:

Kod: CRO-

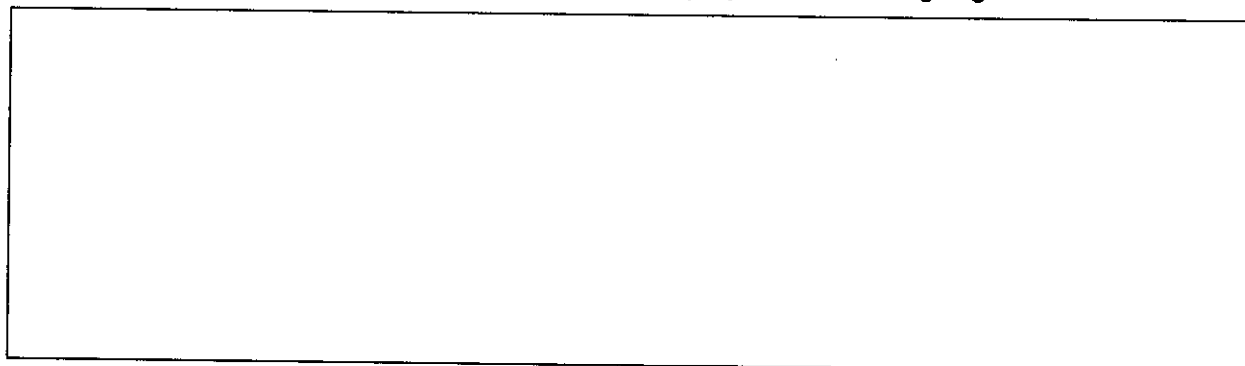
Napomene:

- Kiselost metabolita smanjuje se ovim redoslijedom **C** >> **E** >> **D**, dok spoj **F** nema kiseli atom vodika.
- I spoj **C** i spoj **E** imaju još 3 druga stereoizomera, dok **D** i **F** imaju svaki po još 7 stereoizomera.
- **F** je pentaciklički zwitterionski spoj. Elementarne analize spojeva **F** i **E** su jednake: C 72,11%, H 7,15%, N 7,64%, O 13,10%.
- Nastajanje spoja **E** iz **B** je elektrofilna reakcija.
- Nastajanje **D** iz **B** je i regio- i stereoselektivna reakcija.

b) Predložite po jednu moguću strukturnu formulu za svaki metabolit **C**, **D**, **E** i **F**!



c) Nacrtajte rezonantnu strukturu spoja **B** koja objašnjava regioselektivno nastajanje spoja **D** i posebno ističe nemogućnost nastajanja alternativnog regioizomera.



Zadatak 4

6% ukupnih bodova

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

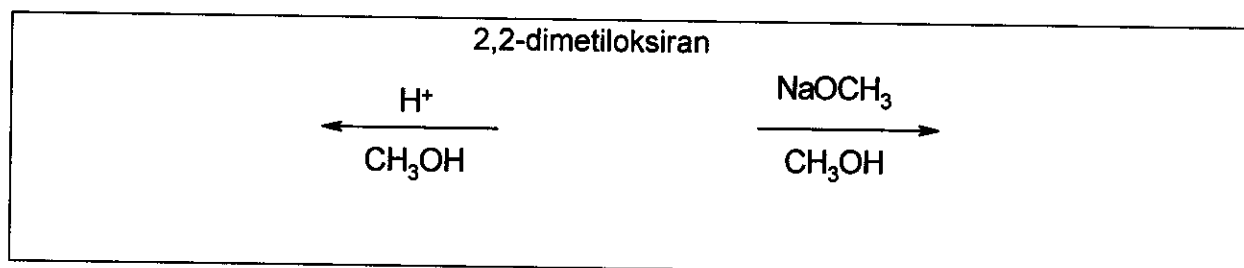
Najvažnija transformacija oksirana (epoksida) je otvaranje prstena. To se može zbivati na različite načine.

Kiselom katalizirana reakcija ide preko kationu sličnih čestica (sličnih karbenium-ionu). Mjesto otvaranja prstena supstituiranih oksirana (koja C–O veza se cijepa) ovisi o stabilnosti intermedijarnog karbenium-iona. Što je intermedijer stabilniji, vjerovatnije je njegovo nastajanje. Međutim, otvoreni karbenium-ion (s planarnom strukturom) nastaje samo ako je tercijarni ili ima benzilni ili alilni ostatak.

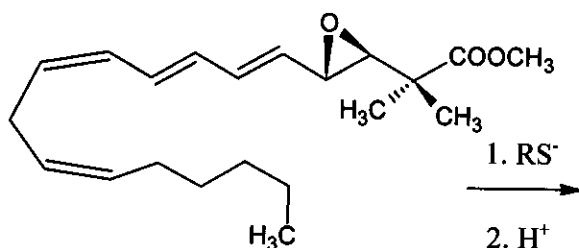
Bazično kataliziranom reakcijom pretežno se cijepa sterički manje ometana C–O veza.

Za cijelo vrijeme rješavanja ovog zadatka vodite računa o stereokemiji. Za stereokemijske oznake koristite samo \blacktriangleleft \cdots ||||| — oznake veza. Ništa drugo nije potrebno.

- a) Nacrtajte strukturnu formulu reaktanta i najvažnijih produkata, ako 2,2-dimetil-oksiran (1,2-epoksi-2-metilpropan) reagira s metanolom pri niskoj temperaturi, a reakcija je katalizirana
- sumpornom kiselinom
 - NaOCH_3 .



- b) Nacrtajte strukturnu formulu dominantnog produkta ako se epoksidni prsten sljedećeg derivata leukotriena otvara s tiolatom (RS^-).

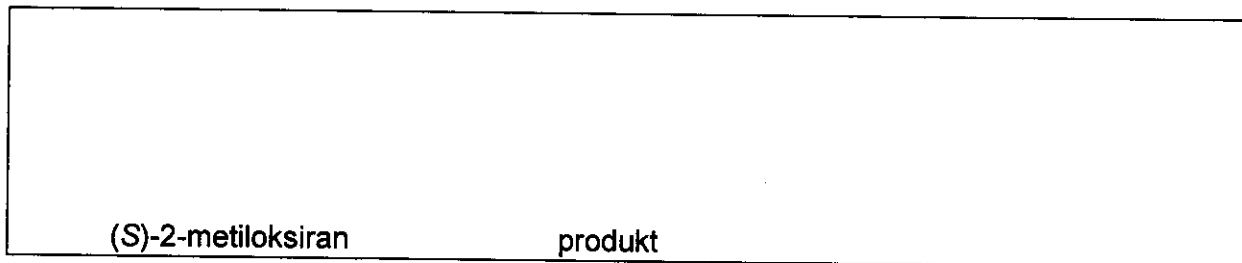


Različiti porozni **kiseli** alumosilikati mogu se upotrijebiti kao katalizatori u reakcijama transformacije alkil oksirana. Osim otvaranja prstena zbiva se i ciklička dimerizacija kojom nastaju derivati 1,4-dioksana (šesteročlani zasićeni prsten s dva atoma kisika u poziciji 1,4).

Ime:

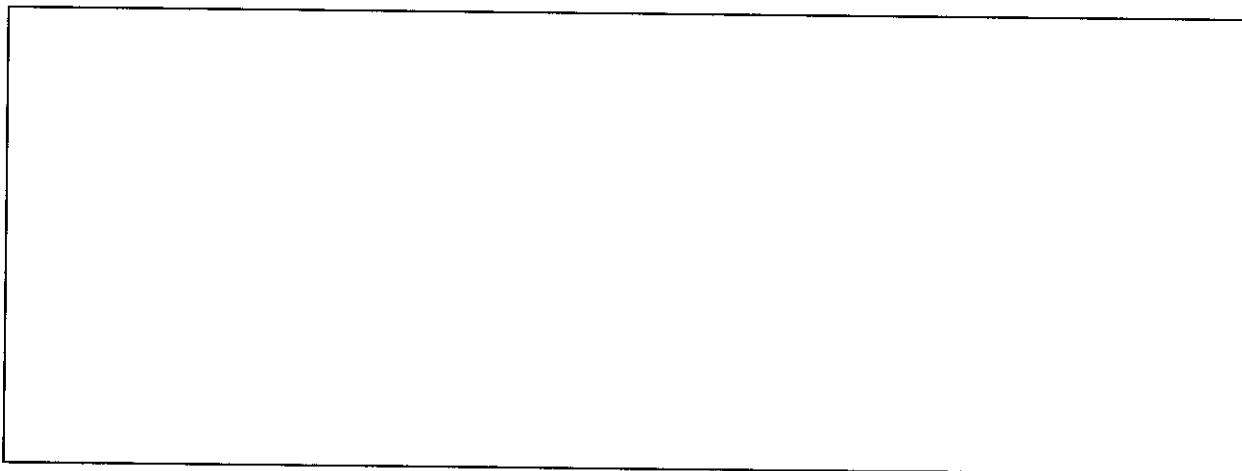
Kod: CRO-

- c) Nacrtajte strukturnu formulu(e) najvjerojatnijeg derivata 1,4-dioksana ako je početni spoj (*S*)-2-metiloksiran ((*S*)-1,2-epoksiopropan). Nacrtajte i strukturnu formulu reaktanta.

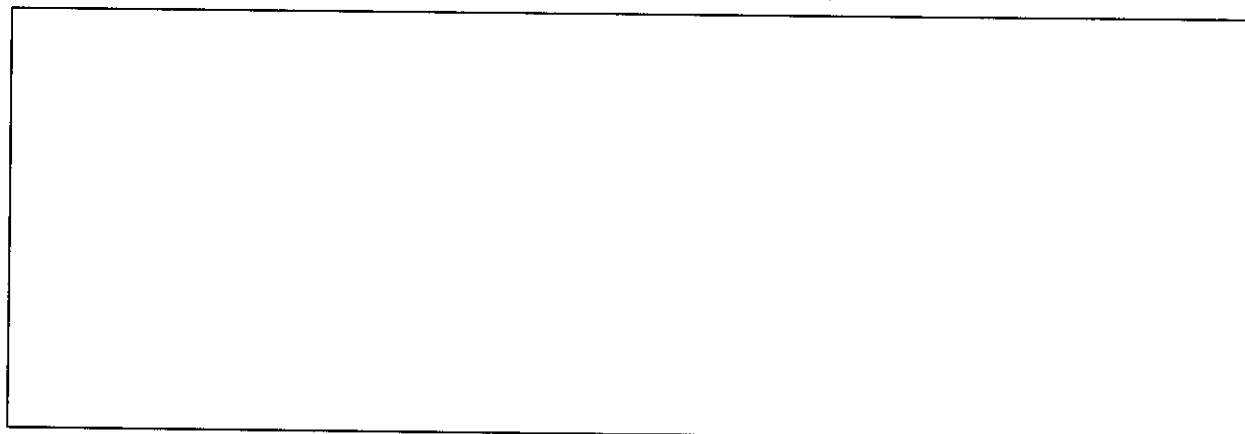


- d) Nacrtajte strukturnu formulu(e) supstituiranih 1,4-dioksana ako je početni epoksid (*R*)-1,2-epoksi-2-metilbutanom ((*R*)-2-etil-2-metiloksiranom). Nacrtajte i strukturnu formulu reaktanta.

(*R*)-1,2-epoksi-2-metilbutan:



- e) Nacrtajte strukturnu formulu(e) supstituiranih 1,4-dioksana ako je početni spoj racemični 1,2-epoksi-2-metilbutan (2-etil-2-metiloksiran).



Zadatak 5**7 % ukupnih bodova**

5a	5b	Zadatak 5
67	33	100

A i **B** su bijele kristalinične tvari. Obje su vrlo dobro topljive u vodi i mogu se umjereno zagrijavati (do 200 °C) bez promjene. Međutim, na višim temperaturama se raspadaju. Ako se vodena otopina od 20,00 g spoja **A** (koji je slabo bazičan, pH ≈ 8,5-9) doda u vodenu otopinu 11,52 g spoja **B** (koji je slabo kiseli, pH ≈ 4,5-5), nakon filtriranja, ispiranja i sušenja nastaje 20,35 g bijelog talog **C**. Filtrat je neutralan i daje smeđe obojenje s kiselom otopinom KI. Uparavanjem filtrata ne ostaje nikakav ostatak.

Zagrijavanjem spoja **A** bez prisutnosti zraka nastaje bijela krutina **D**. Reakcijom spoja **D** s vodom nastaje bezbojna otopina uz oslobađanje topline. Ako se ta otopina drži u otvorenoj posudi, polagano se taloži bijela krutina **E** ostavljajući čistu vodu nad talogom. Duljim stajanjem na zraku pri sobnoj temperaturi, krutina **D** prelazi u spoj **E**. Međutim, zagrijavanjem spoja **D** na zraku pri 500 °C nastaje bijela tvar **F**, koja je jedva topljiva u vodi i ima samo 85,8 % mase od **E** koji nastaje iz iste količine **D**. **F** daje smeđe obojenu reakciju s kiselom otopinom KI.

E se može natrag prevesti spoj **D** žarenjem iznad 1400 °C. Reakcijom **B** i **D** u vodi nastaje talog **C** i razvija se karakteristični miris.

a) Napišite formule tvari **A** - **F**

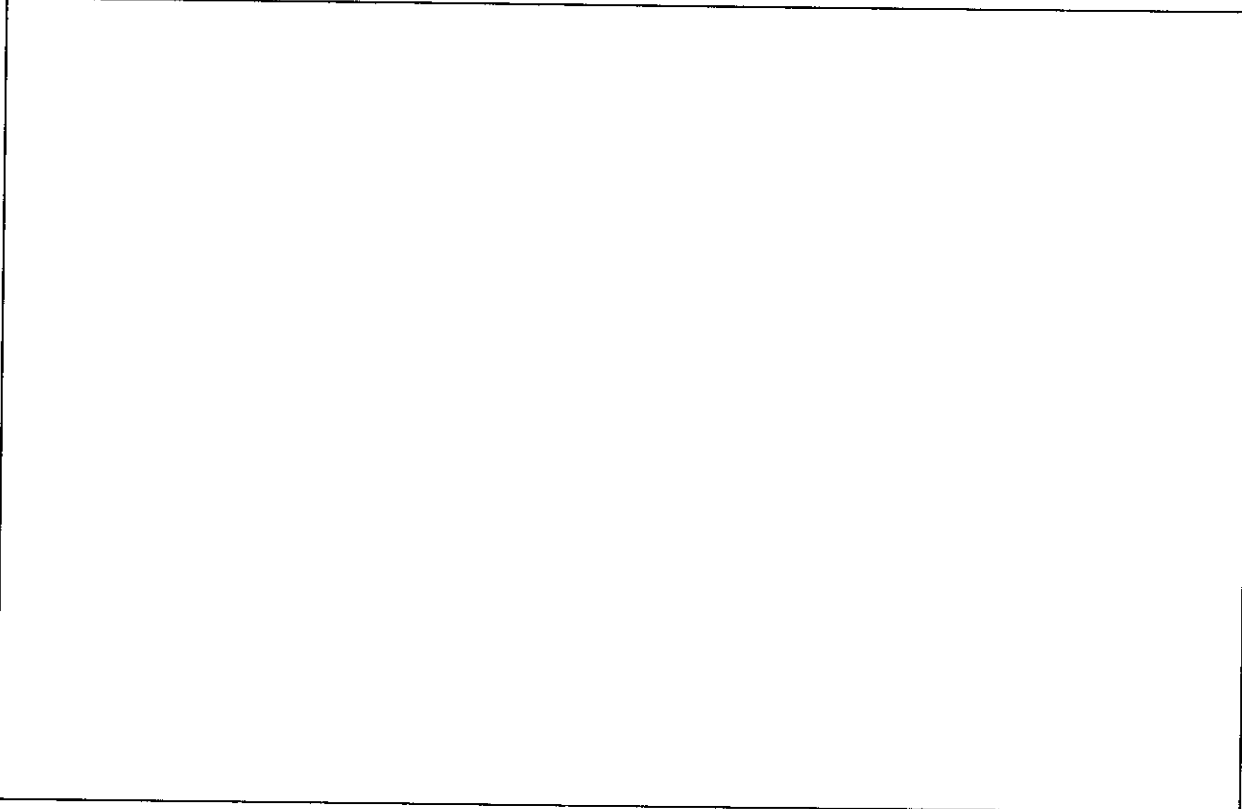
A	B	C
D	E	F

b) Napišite jednadžbe za **sve reakcije koje su spomenute**. (Jednadžba termičkog raspada spoja **B** nije potrebna.)

Jednadžbe:

Ime:

Kod: CRO-



Zadatak 6 7 % ukupnih bodova

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

Kada se plinoviti klor propuhuje kroz vodu čija je temperatura blizu ledišta, stvara se pahuljasti zelenkasti talog. Slični se talozi pojavljuju i s drugim plinovima kao što su metan i plemeniti plinovi. Te su tvari zanimljive jer se vjeruje da u prirodi postoje ogromne zalihe tzv. hidratiziranog metana (usporedive s ostalim zalihama prirodnog plina).

Takvi talozi imaju srodne strukture. Molekule vode neposredno iznad ledišta tvore strukture povezane vodikovim vezama. Molekule plina stabiliziraju strukturu popunjavanjem relativno velikih šupljina u strukturi vode tvoreći klatrate.

Kristali klorinih i metanskih klatrata imaju jednake strukture. Glavna su im karakteristika dodekaedri koje tvori 20 molekula vode. Jedinična ćelija kristala može se zamisliti kao prostorno centrirana kocka izgrađena od takvih gotovo sfernih dodekaedara. Dodekaedri su povezani dodatnim molekulama vode na plohama jediničnih ćelija. Na svakoj plohi nalaze se po dvije molekule vode. Duljina brida jedinične ćelije je 1,182 nm.

Postoje dvije vrste šupljina u toj strukturi. Jednu čine interne šupljine dodekaedara (**A**). Te su nešto manje od šupljina druge vrste (**B**), kojih ima 6 u svakoj jediničnoj ćeliji.

a) Koliko šupljina tipa **A** ima u svakoj jediničnoj ćeliji?

b) Koliko molekula vode ima u svakoj jediničnoj ćeliji?

c) Ako sve šupljine sadrže po jednu gostujuću molekulu, koliki je omjer broja molekula vode prema broju gostujućih molekula?

d) Hidrat metana izgrađen je u strukturi pod c) pri temperaturama od 0 do 10 °C. Kolika je gustoća klatrata?

Ime:

Kod: CRO-

Gustoća:

- e) Gustoća hidrata klora je 1.26 g/cm^3 . Koliki je omjer broja molekula vode i gostujućih molekula u kristalu?

Omjer:

Koje šupljine će vjerojatno biti popunjene u idealnom kristalu klornog hidrata? Označite jedan ili više.

Neke A Neke B Sve A Sve B

Kovalentni polumjeri odražavaju atomske razmake kada su atomi kovalentno povezani. Nevezni ili van der Waalsovi radijusi daju mjeru veličine atoma kada nisu kovalentno vezani (u modelu tvrdih kuglica).

Atom	Kovalentni radijus (pm)	van der Waalsov radijus (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

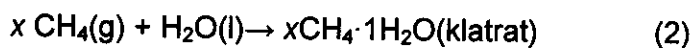
Ime:

Kod: CRO-

- f) Na temelju kovalentnih i van der Waalsovih radijusa atoma procijenite donju i gornju granicu prosječnih radijusa šupljina kad je to moguće. Prikažite svoje zaključivanje.

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

Razmotrimo sljedeće procese



- g) Kakvi su predznaci sljedećih reakcijskih (procesnih) veličina u danom smjeru pri 4 °C? Označite to s -, 0 ili +.

	sign
$\Delta_r G(1)$	
$\Delta_r G(2)$	
$\Delta_r H(1)$	
$\Delta_r H(2)$	
$\Delta_r S(1)$	
$\Delta_r S(2)$	
$\Delta_r S(2) - \Delta_r S(1)$	
$\Delta_r H(2) - \Delta_r H(1)$	

Zadatak 7 8 % ukupnih bodova

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

Ditionatni ion ($S_2O_6^{2-}$) prilično je inertni anorganski ion. Može se pripraviti kontinuiranim propuhivanjem sumporova dioksida kroz ledenu vodu kojoj je dodavan manganov dioksid u malim obrocima. Uz te uvjete dolazi do stvaranja ditionata i sulfata.

a) Napišite jednadžbe te dvije reakcije.

Nakon završetka reakcije, smjesi se dodaje $Ba(OH)_2$ sve dok se sulfatni ioni potpuno ne istalože. Nakon toga dodaje se Na_2CO_3 .

b) Napišite jednadžbu reakcije koja se zbiva pri dodatku Na_2CO_3 .

Isparavanjem dijela otopala kristalizira natrijev ditionat. Pripravljene kristale dobro se tope u vodi i ne daju talog s otopinom $BaCl_2$. Kada se čvrsta tvar zagrije i drži pri $130\text{ }^\circ\text{C}$, dolazi do gubitka mase od 14,88 %. Dobiveni bijeli prah otapa se u vodi i ne daje talog s otopinom $BaCl_2$. Kada se drugi uzorak izvornih kristala ostavi nekoliko sati na $300\text{ }^\circ\text{C}$, dolazi do gubitka mase od 41,34 %. Dobiveni bijeli prah topi se u vodi i daje bijeli talog s otopinom $BaCl_2$.

c) Navedite sastav pripravljenih kristala i napišite jednadžbe dviju reakcija koje se zbivaju tijekom zagrijavanja.

Formula:

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

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

Iako je ditionatni ion termodinamički prilično dobar reducens, u otopini pri sobnoj temperaturi ne reagira s oksidansima. Međutim, pri 75 °C može se oksidirati u kiselim otopinama. Izveden je niz kinetičkih pokusa s bromom kao oksidansom.

d) Napišite jednadžbu reakcije broma i ditionatnog iona.

Početne brzine (v_0) reakcije određene u nizu pokusa pri 75 °C su:

$[\text{Br}_2]_0$ (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) Odredite parcijalne redove reakcije s obzirom na Br_2 , H^+ i $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, empirijsku jednadžbu brzine reakcije te vrijednost i jedinicu koeficijenta brzine reakcije.

Red reakcije s obzirom na Br_2 :

na H^+ :

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

Empirijska jednadžba brzine reakcije:

k:

U sličnim pokusima rabljeni su klor, bromatni ion, vodikov peroksid i dikromatni ion kao oksidansi pri 75 °C. Jednadžbe brzina reakcija za navedene oksidanse analogne su

Ime:

Kod: CRO-

jednadžbi za brom. U istim jedinicama koeficijenti brzina iznose $2,53 \times 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \times 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \times 10^{-5}$ (H_2O_2) i $2,54 \times 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Pokusi su također izvedeni u kiselim otopinama natrijeva ditionata bez oksidansa. Pri praćenju procesa UV spektrofotometrijom zapažena je spora pojava apsorpcije blizu 275 nm. Iako je hidrogensulfatni ion produkt reakcije, on ne apsorbira zračenje iznad 200 nm.

- f) Navedite formulu glavne vrste koja uzrokuje novu apsorpciju i napišite jednadžbu reakcije koja se zbiva u odsutnosti oksidansa.

Vrsta:

Reakcija:

Izveden je pokus za praćenje apsorpcije kod 275 nm s početnim koncentracijama: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/dm}^3$, pri temperaturi od 75°C . Dobivena je kinetička krivulja pseudo-prvog reda s vremenom polureakcije od 10 sati i 45 minuta.

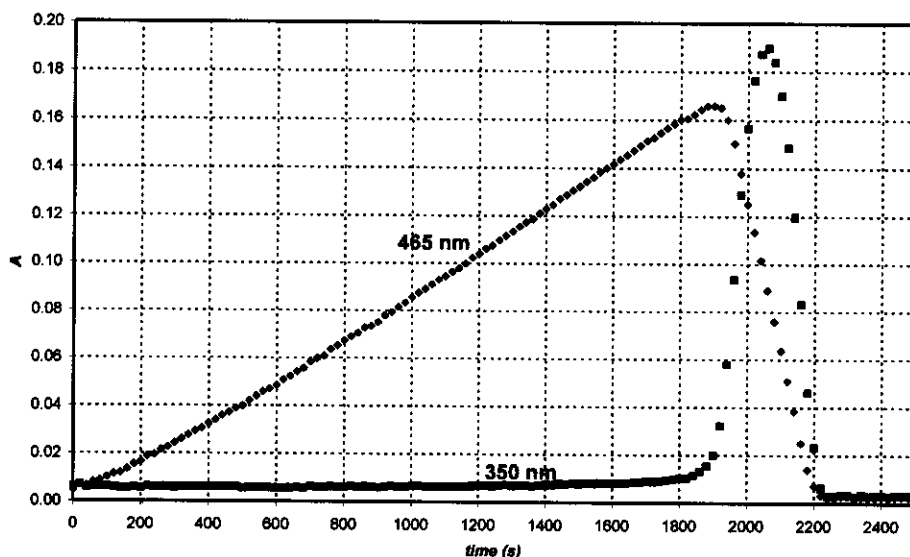
- g) Izračunajte koeficijent brzine reakcije.

k:

Predložite jednadžbu za najsporiji korak niza reakcija koje su se zbivale uz oksidans.

Najsporiji korak:

Kada se kao oksidans za ditionatni ion rabi perjodatni ion (prisutan kao H_4IO_6^- u vodenoj otopini), dobivene su pri 75°C dvije kinetičke krivulje u istom pokusu pri različitim valnim duljinama prikazane na crtežu. Početne koncentracije bile su $[\text{H}_4\text{IO}_6^-]_0 = 5,3 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0 = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4]_0 = 0,728 \text{ mol/dm}^3$. Pri 465 nm samo I_2 apsorbira i njegov je molarni apsorpcijski koeficijent $715 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Pri 350 nm, samo I_3^- apsorbira a njegov je molarni apsorpcijski koeficijent $11\,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Optički put je iznosio 0,874 cm.



- h) Napišite kemijske jednadžbe za reakcije koje se zbivaju u području gdje apsorbancija pri 465 nm raste i u području gdje apsorbancija pri 465 nm pada.

Raste:

Pada:

Izračunajte očekivano vrijeme za maksimalnu apsorbanciju pri 465 nm.

t_{\max} :

Procijenite očekivani omjer nagiba rastućih i padajućih područja kinetičkih krivulja izmjerenih pri 465 nm.

Omjer nagiba:

Zadatak 8 7 % ukupnih bodova

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

Gđica Z je bistra studentica, čiji se istraživački projekt sastojao u mjerenju kompleksacije svih lantanidnih(III) iona s novim kompleksirajućim ligandima. Jednog je dana spektrofotometrijski pratila apsorpciju Ce(III) s jednim izrazito slabim kompleksirajućim ligandom u UV-vis području. Pri kraju 12-satnog pokusa zapazila je da su se uz zatvorenu ćeliju u otopini razvili sitni mjehurići. Ubrzo je ustanovila da za stvaranje mjehurića nije potreban ligand i nastavila je svojim pokusima u zakiseljenoj otopini CeCl₃. Mjehurići se nisu razvijali ako bi spektrofotometar ostao neupaljen. Kao sljedeće, gđica Z uzela je malu kvarcnu bočicu u koju je uronila elektrodu selektivnu na kloride i iz koje je mogla uzimati uzorke za spektrofotometrijska mjerenja. Selektivnu elektrodu kalibrirala je pomoću dvije otopine NaCl dobivši sljedeće rezultate:

c_{NaCl} (mol/dm ³)	E (mV)
0,1000	26,9
1,000	-32,2

- a) Napišite formulu kojom se može odrediti koncentracija kloridnih iona u nepoznatom uzorku na temelju očitano napona (E).

[Cl⁻] =

Gđica Z također je odredila molarni apsorpcijski koeficijent za Ce³⁺ ($\epsilon = 35,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pri 295 nm, i, za svaki slučaj, za Ce⁴⁺ ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- b) Napišite formulu za računanje koncentracije Ce³⁺ iz očitavanja apsorbanacije pri 295 nm (A) mjerene u otopini CeCl₃ (duljina puta u kivetu: 1,000 cm).

[Ce³⁺] =

Gđica Z pripremila je otopinu CeCl₃ ($c = 0,0100 \text{ mol/dm}^3$) i HCl ($c = 0,1050 \text{ mol/dm}^3$) i počela eksperiment upalivši kvarcnu lampu. HCl ne apsorbira pri 295 nm.

- c) Kolika su očekivana očitavanja apsorbanacije i napona na početku?

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

$E =$

Ime:

Kod: CRO-

Prije kvantitativnog mjerenja gđica Z skupila je nastali plin i unijela ga u pažljivo neutraliziranu otopinu metiloranža (kiselinsko-bazni i redoks-indikator). Iako je zapazila da otopinom prolaze mjehurići, boja se nije mijenjala ili blijedila niti nakon jednog dana.

- d) Napišite formule dvaju plinova, sastavljenih od elemenata u osvjetljenom uzorku, ali čije nastajanje rezultati eksperimenta isključuju.

Za vrijeme eksperimenta redovito je bilježila apsorbanciju i napon. Nesigurnosti spektrofotometrijskih mjerenja su $\pm 0,002$, a mjerenja napona $\pm 0,3$ mV.

vrijeme (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) Procijenite srednju brzinu promjene koncentracija Ce^{3+} , Cl^- i H^+ .

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

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

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

Sljedeći dan, gđica Z primijenila je jaki monokromatski snop svjetlosti (254 nm) snage 0,0500 W. Svjetlost je prošla kroz 5 cm dugi fotoreaktor napunjen istom kiselom otopinom CeCl_3 koju je rabila ranije. Izmjerila je molarni apsorpcijski koeficijent Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pri 254 nm.

- f) Koliki je postotak svjetla apsorbiran u danom pokusu?

Uređaj joj je omogućio da plin vodi prvo kroz cijev za sušenje gdje su uklonjeni svi tragovi vodene pare a zatim u zatvorenu komoru volumena 68 cm^3 . Komora je bila opremljena manometrom velike preciznosti i jednim upaljačem. Prvo je komoru ispunila suhim argonom do tlaka od 102 165 Pa i tada je upalila lampu. Za 18,00 sati tlak je porastao na 114 075 Pa. Temperatura je bila $22,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ime:

Kod: CRO-

g) Procijenite množinu plina skupljenog u komori.

n_{gas} :

U tom je času gđica Z ugasila lampu i pritisnula dugme upaljača. Kada se komora ohladila do početne temperature, konačni tlak iznosio je 104 740 Pa.

Predložite formulu(e) plina(plinova) koji je nastao i prikupljen, i napišite jednadžbu prvotne kemijske reakcije koja se zbiva pri osvjetljenju.

Plin(ovi):

Reakcija:

h) Koliki bi bio konačni tlak nakon paljenja, ako bi komoru punili tijekom 24 sata prije paljenja?

$p =$

i) Procijenite kvantno iskorištenje za stvaranje produkta u otopini Ce(III).

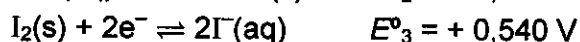
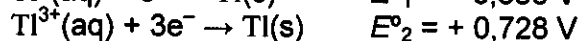
Kvantno iskorištenje:

Zadatak 9**6 % ukupnih bodova**

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

Talij može postojati u dva oksidacijska stanja: Tl^+ i Tl^{3+} . U vodenoj otopini jodidni ioni s jodom tvore tri-jodidne ione (I_3^-).

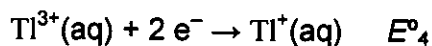
Standardni redukcijski potencijali za neke relevantne reakcije su:



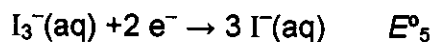
Konstanta ravnoteže za reakciju $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$: $K_1 = 0,459$.

$t = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

a) Izračunajte redukcijski potencijal za sljedeće reakcije:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Napišite empirijske formule svih teorijski mogućih neutralnih spojeva koji sadrže jedan ion talija i bilo koji broj jodidnih i/ili tri-jodidnih iona kao anione.

Jedna empirijska formula pripada dvojici spojeva. Odredite koja?

Ime:

Kod: CRO-

Na temelju standardnih redukcijskih potencijala odredite koji je od dva gore spomenuta izomera stabilan pri standardnim uvjetima? Napišite jednadžbu reakcije izomerizacije drugog izomera talijeva jodida.

Stabilniji izomer:

Izomerizacija:

Stvaranje kompleksa može pomaknuti tu ravnotežu. Kumulativna konstanta stvaranja kompleksa za reakciju $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ je $\beta_4 = 10^{35.7}$

- c) Napišite reakciju koja se zbiva ako se otopini stabilnijeg izomera talijeva jodida doda suvišak KI. Izračunajte konstantu ravnoteže za tu reakciju.

Reakcija:

K_2 :

Ako se otopini stabilnijeg izomera doda jako bazični reagens, taloži se crna tvar. Nakon uklanjanja vode iz taloga, preostala tvar sadrži 89,5 % talija (maseni udio).

- d) Odredite empirijsku formulu tog spoja? Prikažite kako ste računom došli do rezultata. Napišite jednažbu stvaranja tog produkta.

Ime:

Kod: CRO-

Formula:

Jednadžba: