

40 Mednarodna  
kemijska olimpiada

# Teoretični test

**17. Julij 2008**  
**Budapest, Madžarska**

# Navodila

- Napiši svoje ime in kodo na vsako stran.
- Na voljo imaš 5 ur za reševanje testa. Začni šele po komandi START.
- Uporablaj samo pisalo in kalkulator, ki si ju dobil-a..
- Vse rezultate vpiši v ustrezne okvirčke. Karkoli bo napisano drugje, ne bo ocenjeno. Po potrebi uporabi zadnjo stran listov za svoje zapiske in stranske račune.
- Napiši ustrezne izračune v okvirčke, kadar je to potrebno. Če boš napisal-a samo pravilni končni rezultat, bo to pomenilo nič točk.
- Ko končaš, vstavi vse liste v ustrezno kuverto. Ne zalepi kuverte!
- Z delom moraš prenehati takoj, ko dobiš ukaz STOP. Zamuda 3 minute lahko vodi do negativno ocenjenega testa.
- Ne zapuščaj svojega mesta, dokler tega ne dovolijo organizatorji.
- Ta test ima 26 strani.
- Po potrebi lahko zaprosiš za uradno angleško verzijo tega testa.

# SREČNO !!!!!

# Konstante in formule

Avogadrova konstanta:

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

Splošna plinska enačba:

$$pV = nRT$$

Plinska konstanta:

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

Gibbsova energija (prosta entalpija):

$$G = H - TS$$

Faradayeva konstanta:

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

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

Planckova konstanta:

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

Nernstova enačba:

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

Hitrost svetlobe:

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

Energija fotona:

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

Nišla Celzijeve skale:

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

Lambert-Beerov zakon:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$$

Pri računanju ravnotežnih konstant se vse koncentracije nanašajo na standardno koncentracijo  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Pri računanju vzemi, da so vsi plini idealni.

## Periodni sistem elementov

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 -

Ime:

Koda: SLO -

# Naloga 1

# 6% testa

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

Nalepka na steklenici, ki vsebuje razredčeno vodno raztopino kisline, se je poškodovala. Vidi se samo še koncentracija kisline. Blizu je bil pH meter, in hitra meritev pH je pokazala, da je koncentracija vodikovih (oksonijevih) ionov enaka vrednosti na nalepki.

- a) Napiši formule štirih kislin, ki bi lahko bile v raztopini, če bi se pH spremenil za eno enoto, ko bi raztopino desetkrat razredčili.

--	--	--	--

- b) Ali je možno, da bi razredčena raztopina vsebovala žveplovo(VI) kislino?

Žveplova(VI) kislina:  $pK_{a2} = 1,99$

Da  Ne

Če si odgovoril-a z da, izračunaj pH (ali ga vsaj poskusi oceniti) in v okvirčku prikaži svoje delo.

<p>pH:</p>
------------

Ime:

Koda: SLO -

c) Ali je možno, da bi raztopina vsebovala očetno kislino?

Očetna kislina:  $pK_a = 4,76$

Da  Ne

Če si odgovoril-a z da, izračunaj pH (ali ga vsaj poskusi oceniti) in v okvirčku prikaži svoje izračune.

pH:

Ime:

Koda: SLO -

- d) Ali je možno, da bi raztopina vsebovala EDTA (etilen diamino tetraocetna kislina)?  
Pri delu lahko uporabiš smiselne približke.

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

Da  Ne

Če si odgovoril-a z Da, izračunaj koncentracijo.

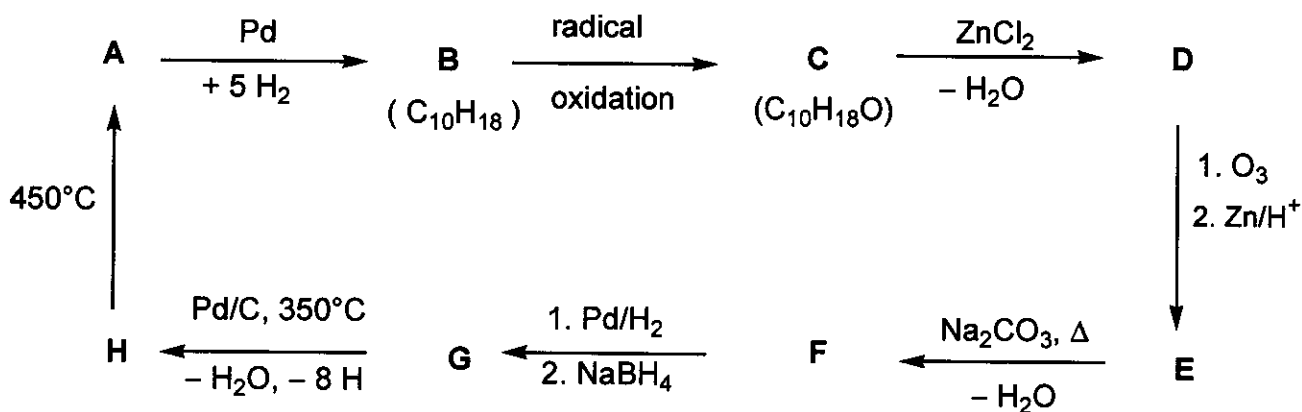
EDTA:

## Naloga 2

## 7% testa

Naloga 2
18

Določi strukture spojin A-H (ni potrebno upoštevati stereokemije), pri čemer upoštevaj informacije v naslednji reakcijski shemi:



Napotki:

- A je zelo znan aromatski ogljikovodik.
- V heksanu raztopljena spojina C reagira z natrijem (opazimo lahko razvijanje plina), toda C ne reagira s kromovo(VI) kislino.
- $^{13}\text{C}$  NMR spektrometrija pokaže, da vsebujeta spojini D in E samo dva tipa  $\text{CH}_2$  skupin.
- Če raztopino spojine E segrevamo v prisotnosti natrijevega karbonata, nastane najprej nestabilen vmesni produkt, ki pa z nadaljnjo dehidracijo daje spojino F.

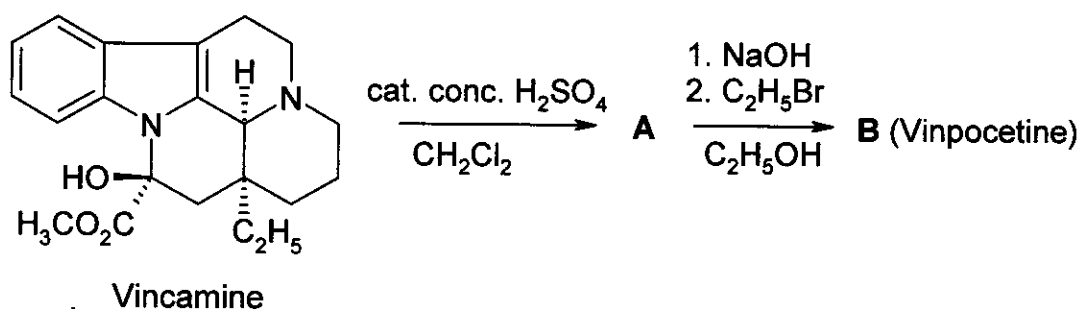
A	B	C	D
H	G	F	E

## Naloga 3

## 6% testa

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

Vinpocetin (Cavinton®, Calan®) je eno od najbolj prodajanih originalnih zdravil, ki je bilo razvito na Madžarskem. Sinteza je osnovana na naravnem prekurzorju (+)-vincaminu ( $C_{21}H_{26}N_2O_3$ ), ki ga izoliramo iz rastline po imenu *vinca minor*. Pretvorba (+)-vincamina v vinpocetin poteka v dveh stopnjah, prikazanih spodaj (katalizator, napisan nad puščico, je koncentrirana žveplova kislina):



Vse spojine (od A do F) so čisti enantiomeri.

- Elementna sestava spojine A je: C 74,97%; H 7,19%; N 8,33%; O 9,55%.
- B ima še 3 druge stereoizomere.

a) Predlagaj strukturi vmesne spojine A in vinpocetina (B).

A	B
---	---

Študij metabolizma kateregakoli zdravila predstavlja znatni del njegove dokumentacije. Iz vinpocetina (B) nastanejo štiri glavni metaboliti: C nastane s hidrolizo, D nastane z adicijo vode; E in F pa sta produkta oksidacije.



Ime:

Koda: SLO -

Napotki:

- Kislost metabolitov se manjša v naslednjem vrstnem redu: **C** >> **E** >> **D**. Spojina **F** ne vsebuje kislega vodikovega atoma.
- **C** in **E** imata vsak še po tri stereoizomere, medtem ko imata **D** in **F** vsak še po 7 stereoizomerov.
- **F** je sestavljen iz petih obročev in je ion dvojček. Ima pa isto elementno sestavo kot **E**:  
C 72,11%; H 7,15%; N 7,64%; O 13,10%.
- Nastanek spojine **E** iz spojine **B** poteka po elektrofilnem mehanizmu.
- Nastanek spojine **D** iz spojine **B** je tako regio- kot stereoselektiven.

b) Predlagaj eno od *možnih* struktur za vsak metabolit **C**, **D**, **E** and **F**!

<b>C</b>	<b>D</b>
<b>E</b>	<b>F</b>

c) Nariši resonančno strukturo za spojino **B**, ki bi razložila regioselektiven nastanek spojine **D**, in izključila možnost nastanka drugega regioizomera.

## Naloga 4

## 6% testa

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

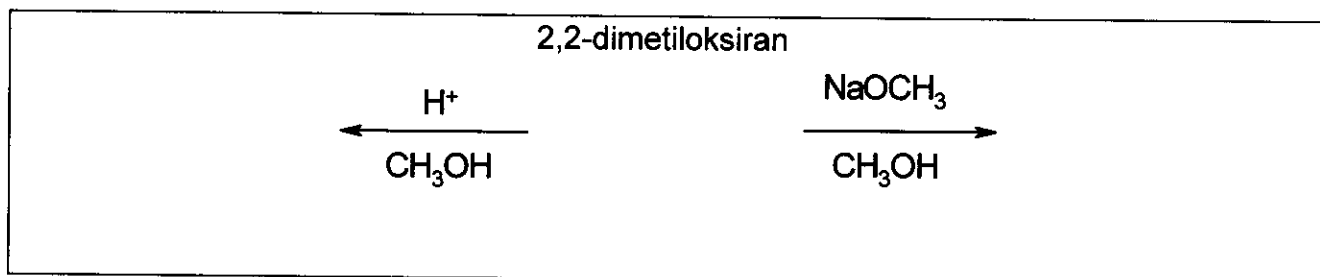
Glavni način pretvorbe oksiranov (epoksidi) je z odpiranjem obroča. To lahko dosežemo na več načinov.

S kislinsko katalizo potekajo reakcije preko kationom podobnih delcev (podobnih karbenijevemu ionu). Za substituirane oksirane je smer odpiranja obroča (katera C-O vez se razcepi) odvisna od stabilnosti vmesnega karbenijevega iona. Bolj kot je vmesni karbenijev ion stabilen, bolj verjeten je njegov nastanek. Vendar pa nastane odprti karbenijev ion (s planarno strukturo) samo, če je terciaren, benzilni (aromatski) ali pa alilen.

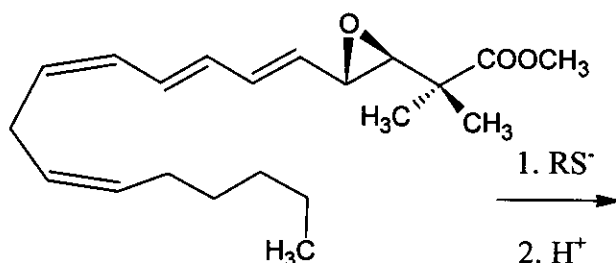
Pri bazični katalizi pa se najrajši razcepi sterično manj ovirana vez C-O.

Pri reševanju celotne naloge upoštevaj stereokemijo. Za označevanje stereokemije spojin uporablaj po potrebi pri vezeh samo simbole  $\blacktriangleleft$   $\cdots$  in ničesar drugega.

- a) Nariši strukture reaktanta in glavnih produktov, ko reagira 2,2-dimetil-oksiran (1,2-epoksi-2-metilpropan) z metanolom pri nizkih temperaturah, če sta katalizatorja (i) žveplove(VI) kislina (ii)  $\text{NaOCH}_3$ .



- b) Nariši strukturo glavnega produkta reakcije s tiolatom ( $\text{RS}^-$ ), pri kateri se epoksidni obroč naslednjega leukotrienovega derivata odpre.



Kot katalizatorje pretvorbe alkilnih oksiranov lahko uporabljamo različne porozne kisle alumosilikate. Poleg odpiranja obroča je ciklična dimerizacija glavni reakcijski mehanizem, pri čemer nastanejo v glavnem derivati 1,4-dioksana (šestčlenski nasičeni obroči s po dvema kisikovima atomoma v obroču na položajih 1,4).

Ime:

Koda: SLO -

- c) Nariši strukturo najbolj verjetnega derivata 1,4-dioksana, če je začetna spojina (S)-2-metiloksiran ((S)-1,2-epoksiopropan). Nariši tudi strukturo reaktanta.

(S)-2-metiloksiran

produkt

- d) Nariši strukture substituiranih 1,4-dioksanov, če reagira epoksid (R)-1,2-epoksi-2-metilbutan ((R)-2-etil-2-metiloksiran). Nariši tudi strukturo reaktanta.

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

- e) Nariši strukture substituiranih 1,4-dioksanov, če izvedemo to reakcijo z racemno zmesjo 1,2-epoksi-2-metilbutana (2-etil-2-metiloksirana).

**Naloga 5****7% testa**

5a	5b	naloga 5
67	33	100

**A** in **B** sta beli kristalinični snovi. Obe sta dobro topni v vodi in ju lahko zmerno segrevamo (do 200 °C), ne da bi se spremenili. Obe pa razpadeta pri višjih temperaturah. Če vodno raztopino 20,00 g **A** (ki je rahlo bazična, pH ≈ 8,5-9) dodamo k vodni raztopini 11,52 g **B** (ki je rahlo kislja, pH ≈ 4,5-5), nastane bela oborina **C**, ki po filtriranju, spiranju in sušenju tehta 20,35 g. Filtrat je v bistvu nevtralen, in se pri dodatku nakisane raztopine KI obarva rjavo. Če čist filtrat uparevamo, ta izpari, ne da bi se pojavili kakšni ostanki.

Belo trdno snov **D** lahko pripravimo s segrevanjem spojine **A** v odsotnosti zraka. Reakcija spojine **D** z vodo je eksotermna, pri tem pa nastane brezbarvna raztopina. Če to raztopino hranimo v odprti posodi, se počasi izloča bela oborina **E**. Pri daljši izpostavljenosti zraku in pri sobni temperaturi se trdna snov **D** ravno tako pretvori v **E**. Vendar pa nastane pri segrevanju spojine **D** na zraku pri 500 °C drugačna bela spojina **F**, ki je zelo slabo topna v vodi in katere masa je samo 85,8% mase spojine **E**, ki bi nastala iz iste količine spojine **D**. Pri reakciji spojine **F** z nakisano raztopino KI se pojavi rjava barva.

**E** lahko pretvorimo nazaj v **D**, vendar je za to potrebna temperatura nad 1400 °C. Če reagirata spojini **B** in **D** v vodi, nastane oborina **C**, pri tem pa se pojavi tudi značilen vonj.

a) Napiši formule spojin **A** - **F**

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>

b) Napiši urejene enačbe za vse zgoraj omenjene reakcije. (Reakcije za termični razpad spojine **B** ni treba napisati).

Enačbe za reakcije:

Ime:

Koda: SLO -

--

**Naloga 6****7% testa**

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

Pri uvajanju plinastega klora v vodo, katere temperatura je blizu ledišča, lahko opazimo nastanek zelenkaste oborine. Podobne oborine nastanejo tudi pri uvajanju drugih plinov, kot so na primer metan in žlahtni plini. Te snovi so zanimive, ker verjetno tudi v naravi obstajajo velike količine tako imenovanih metano-hidratov (primerljive s količinami običajnega metana v podzemnih nahajališčih).

Te oborine imajo podobne strukture. Molekule vode tvorijo strukture z vodikovimi vezmi pri temperaturah tik nad lediščem. Molekule plinov to strukturo stabilizirajo, tako da se vrinejo v precej velike praznine v strukturi vode, in nastanejo klatrati.

Kristali klorovih in metanovih klatratov imajo isto strukturo. Glavna značilnost so dodekaedri, ki nastanejo iz 20 molekul vode. Lahko smatramo, da je osnovna celica kristala telesno centrirana kubična razporeditev, zgrajena iz teh dodekaedrov, ki so skoraj okrogli objekti. Dodekaedri so povezani preko dodatnih vodnih molekul, ki se nahajajo na ploskvah osnovne celice. Na vsaki ploskvi osnovne celice lahko najdemo dve molekuli vode. Dolžina roba osnovne celice je 1,182 nm.

V teh strukturah obstajata dva tipa praznin. Eden od obeh je notranji prostor v dodekaedru (**A**). Ti prostori so nekoliko manjši od praznin drugega tipa (**B**), katerih pa je 6 na vsako osnovno celico.

a) Koliko praznin tipa **A** lahko najdemo v eni osnovni celici?

b) Koliko molekul vode je v osnovni celici?

c) Kolikšno bi bilo razmerje med številom molekul vode in številom gostujočih molekul, če bi vsaka praznina vsebovala gostujočo molekulo?

d) Pri temperaturah med 0-10 °C nastane metano-hidrat s strukturo kot je opisana v nalogi c). Kolikšna je gostota tega klatrata?

Ime:

Koda: SLO -

Gostota:

- e) Gostota kloro-hidrata je  $1,26 \text{ g/cm}^3$ . Kolikšno je v kristalu razmerje med številom molekul vode in številom gostujočih molekul? Prikaži račune oziroma razlago.

Razmerje:

Katere praznine bodo najverjetneje zapolnjene v idealnem kristalu kloro-hidrata? Označi pravilni odgovor ali pa več, če misliš.

nekaj A     nekaj B     vse A     vse B

V primeru, da so atomi povezani s kovalentnimi vezmi, odražajo kovalentni polmeri medatomske razdalje. Nevezni ali van der Waalsovi polmeri pa so merilo za velikost atoma, ko atomi niso povezani s kovalentnimi vezmi (smatramo, da so atomi trdne kroglice).

Atom	Kovalentni polmer (pm)	Nevezni polmer (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

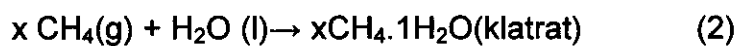
Ime:

Koda: SLO -

f) Na osnovi navedenih kovalentnih in neveznih polmerov teh atomov oceni spodnjo in zgornjo mejo za povprečni polmer praznin, kjer je možno. Prikaži v okencu svojo razlago oziroma račune.

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

Predpostavimo naslednja procesa:



g) Kateri so predznaki naslednjih molskih količin, ki se nanašajo na ti reakciji v dani smeri pri 4 °C? Označi z znakom -, 0 ali pa +.

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



## Naloga 7

## 8% testa

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

Ditionatni ion ( $S_2O_6^{2-}$ ) je dokaj inerten anorganski ion. Pripravimo ga lahko s stalnim vpihovanjem žveplovega dioksida v ledeno hladno vodo, v katero smo dodali majhne količine manganovega dioksida. V teh pogojih nastaneta ditionatni in sulfatni(VI) ion.

a) Napiši urejeni enačbi za ti dve reakciji.

Po končani reakciji dodajamo v zmes  $Ba(OH)_2$ , dokler se sulfatni ioni popolnoma ne izločijo v obliki oborine. Nato dodamo  $Na_2CO_3$ .

b) Napiši urejeno enačbo za reakcijo, ki poteče ob dodatku  $Na_2CO_3$ .

Z izparevanjem nekaj topila potem kristalizira natrijev ditionat. Tako pripravljeni kristali se radi topijo v vodi, in se ne oborijo pri dodatku raztopine  $BaCl_2$ . Če trdno snov segrevamo in vzdržujemo temperaturo pri  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , lahko opazimo 14,88 % zmanjšanje mase. Bel prah, ki nastane, se raztopi v vodi in se ne obori, če dodamo raztopino  $BaCl_2$ . Če drugo raztopino originalnih kristalov držimo pri temperaturi  $300\text{ }^\circ\text{C}$  nekaj ur, opazimo 41,34 % zmanjšanje mase. Bel prah, ki nastane, se raztopi v vodi in daje belo oborino, če dodamo raztopino  $BaCl_2$ .

c) Napiši formulo spojine, ki kristalizira, in napiši urejeno enačbo za dva procesa, ki potekata pri segrevanju.

Formula:

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

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

Ime:

Koda: SLO -

Čeprav je ditionatni ion termodinamsko dokaj dober reducent, ne reagira z oksidanti v raztopini pri sobni temperaturi. Vendar pa se lahko oksidira v kislih raztopinah pri 75 °C. V laboratoriju smo izvedli serijo kinetičnih poskusov z bromom kot oksidantom.

d) Napiši urejeno enačbo za reakcijo med bromom in ditionatnim ionom.

V številnih eksperimentih smo določili začetne hitrosti ( $v_0$ ) reakcije pri 75 °C (pazi na enote).

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm <sup>3</sup> )	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$v_0$ (nmol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
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) Določi delne rede reakcije z ozirom na  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}^+$  in  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ , na osnovi tega zapiši eksperimentalno enačbo za hitrost reakcije (hitrostni zakon), ter določi vrednost konstante reakcijske hitrosti z ustrezno enoto.

Delni red reakcije za  $\text{Br}_2$ :

za  $\text{H}^+$ :

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

Eksperimentalni hitrostni zakon:

$k$ :

Ime:

Koda: SLO -

V podobnih eksperimentih smo uporabili kot oksidante pri 75 °C klor, bromatni ion, vodikov peroksid, in kromatni ion. Eksperimentalni hitrostni zakoni so tudi v teh primerih podobni tistim, ki so bili opažani v prejšnjem primeru broma, enote vseh konstant reakcijske hitrosti so iste, njihove vrednosti pa so  $2,53 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cl}_2$ );  $2,60 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{BrO}_3^-$ );  $2,56 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ); in  $2,54 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

Eksperimenti so bili izvedeni tudi v kisli raztopini natrijevega ditionata brez prisotnosti oksidanta. Če zasledujemo procese z UV spektrofotometrijo, opazimo počasno nastajanje novega absorpcijskega pasu okrog 275 nm. Čeprav lahko kot produkt reakcije opazimo nastanek hidrogensulfatnega iona, pa ta ne absorbira svetlobe nad 200 nm.

- f) Napiši formulo glavne spojine, ki povzroči nastanek novega absorpcijskega pasu, in napiši urejeno enačbo za kemijsko reakcijo, ki poteče v odsotnosti oksidantov.

Spojina:

Reakcija:

Nato smo pri temperaturi 75 °C naredili eksperiment z začetnimi koncentracijami:  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/dm}^3$ , in merili absorbanco pri 275 nm. Ugotovili smo, da je reakcija oziroma kinetična krivulja psevdo prvega reda, in da je razpolovni čas 10 ur 45 minut.

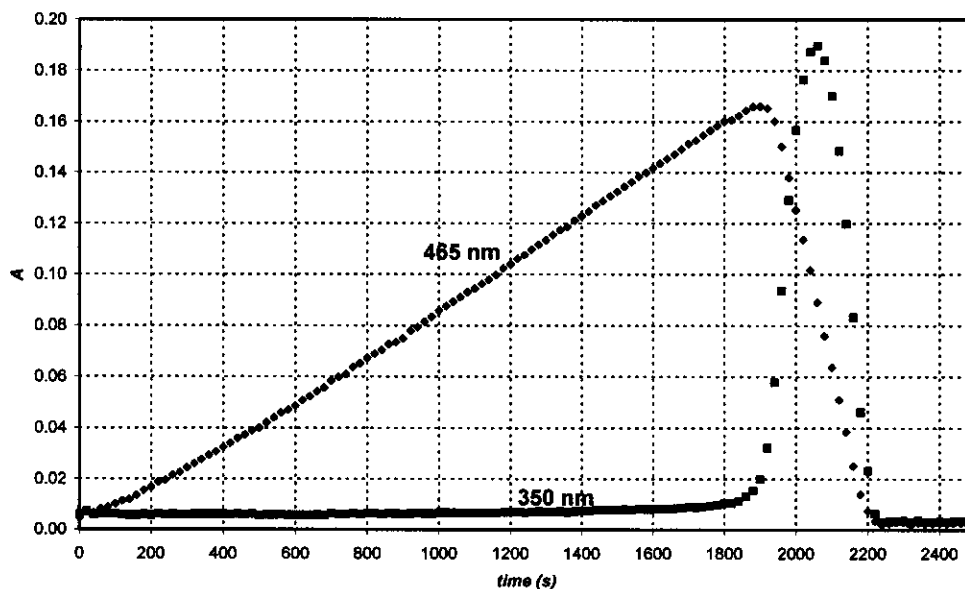
- g) Izračunaj konstanto reakcijske hitrosti z ustrežno enoto in prikaži izračun.

k:

Predlagaj urejeno enačbo za kemijsko reakcijo, ki bi določala celokupno hitrost reakcij (rate determining step) v prisotnosti oksidanta.

Enačba reakcije, ki določa celokupno hitrost:

Če kot oksidant za ditionatni ion uporabimo perjodatni ion (ki je prisoten kot  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  v vodni raztopini), opazimo v istem eksperimentu pri temperaturi 75 °C in pri dveh različnih valovnih dolžinah dve kinetični krivulji, ki sta narisani na grafu. Začetne koncentracije so bile:  $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ;  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol/dm}^3$ . Pri 465 nm absorbira samo  $\text{I}_2$ ; njegov molarni absorpcijski koeficient je  $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Pri 350 nm absorbira samo  $\text{I}_3^-$ , njegov molarni absorpcijski koeficient pa je  $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Dolžina optične poti je bila 0,874 cm.



- h) Napiši urejeni enačbi za kemijski reakciji, ki potečeta v območju, kjer pri 465 nm absorbanca narašča, in v območju, kjer pri 465 nm absorbanca pada.

Narašča:

Pada:

Izračunaj pričakovani čas  $t_{\max}$ , ob katerem je absorbanca pri 465 nm na kinetični krivulji maksimalna. Prikaži račun.

$t_{\max}$ :

Oceni pričakovano razmerje naklonov v naraščajočem in v padajočem območju kinetične krivulje, izmerjene pri 465 nm.

Razmerje naklonov:

## Naloga 8

## 7 % testa

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

Gdč. Z je bila bistra študentka, katere raziskovalni projekt je bil študirati kompleksiranje vseh lantanidnih(III) ionov z novo odkritimi kompleksirajočimi ligandi. Nekega dne je s spektrofotometrom merila UV-VIS absorpcijo v sistemu Ce(III) in še posebej šibek kompleksirajoči ligand. Proti koncu 12-urnega eksperimenta je opazila nastanek nekaj majhnih mehurčkov v zaprti kivetu. Kmalu je ugotovila, da prisotnost liganda ni nujna za nastanek mehurčkov, in nadaljevala eksperimente v nakisani raztopini  $\text{CeCl}_3$ . Mehurčki se nikoli niso pojavili, če je raztopino samo shranila v spektrofotometru, ne da bi ga vključila. Nato je gdč. Z uporabila majhno kvarčno stekleničko, v katero je potopila kloridno ionoselektivno elektrodo, in iz katere je lahko tudi redno odzvedala vzorce za spektrofotometrične meritve. Kloridno ionoselektivno elektrodo je kalibrirala z uporabo dveh različnih raztopin NaCl in dobila naslednje rezultate:

$c_{\text{NaCl}}$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$E$ (mV)
0,1000	26,9
1,000	-32,2

- a) Napiši matematično formulo za izračun koncentracije kloridnih ionov v neznanem vzorcu, ki bo osnovana na odčitani napetosti elektrode ( $E$ ).

[Cl<sup>-</sup>] =

Gdč. Z je tudi določila molski absorpcijski koeficient za  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\epsilon = 35,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) pri 295 nm, in za vsak slučaj tudi za  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

- b) Napiši matematično formulo za izračun koncentracije  $\text{Ce}^{3+}$  iz odčitkov absorbance pri 295 nm ( $A$ ), ki je bila izmerjena v raztopini  $\text{CeCl}_3$  (dolžina optične poti v kivetu: 1,000 cm).

[Ce<sup>3+</sup>] =

Gdč. Z je pripravila raztopino, ki je vsebovala 0,0100 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{CeCl}_3$  in 0,1050 mol/dm<sup>3</sup> HCl, in pričela svoj eksperiment tako, da je vključila kvarčno žarnico. HCl ne absorbira pri 295 nm.

- c) Kolikšni sta bili pričakovana začetna vrednost absorbance in napetost?

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

$E =$

Ime:

Koda: SLO -

Pred začetkom kvantitativnega eksperimenta je gdč. Z ulovila nastajajoči plin v skrbno nevtralizirano raztopino metiloranža (kislinsko bazični in redoks indikator). Čeprav je videla mehurčke v raztopini, se barva raztopine ni spremenila ali zbledela celo po enem dnevu.

- d) Z ozirom na rezultate tega eksperimenta napiši formuli dveh plinov, ki ne bi mogla biti prisotna v osvetljenih vzorcih.

Med kvantitativnim eksperimentom je redno beležila absorbanco in vrednosti napetosti. Zanesljivost spektrofotometričnih meritev je  $\pm 0,002$  in meritev napetosti  $\pm 0.3$  mV.

čas (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) Oceni povprečne hitrosti spremembe koncentracije ionov  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ , in  $\text{H}^+$ .

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

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

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

Naslednji dan je gdč. Z uporabila intenziven monohromatski žarek (254 nm) z intenziteto 0,0500 W. Ta žarek je spustila skozi 5 cm dolgo kvarčno reakcijsko posodo, ki je bila napolnjena z isto nakisano raztopino  $\text{CeCl}_3$  kot jo je uporabila že prej. Izmerila je molarni absorpcijski koeficient za  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) pri 254 nm.

- f) Kolikšen procent svetlobe se absorbira pri tem eksperimentu?

Oprema ji je omogočala, da je plin najprej vodila skozi sušilno cev, kjer je odstranila sledove vodne pare, in zatem v zaprto posodo z volumnom  $68 \text{ cm}^3$ . Posoda je bila opremljena s preciznim manometrom in sistemom za vžig. Predhodno je posodo napolnila s suhim argonom do tlaka 102165 Pa. Nato je vključila žarnico. Po 18,00 urah je tlak narastel na 114075 Pa. Temperatura opreme je bila  $2,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Ime:

Koda: SLO -

g) Izračunaj množino nabranega plina v posodi.

$n_{\text{plin}}$ :

Sedaj je gdč. Z ugasnila žarnico oziroma izključila svetlobo in pritisnila na gumb za vžig. Ko se je posoda ohladila na začetno temperaturo, je bil končni tlak 104740 Pa.

Predlagaj formulo nastalega plina (plinov), in napiši urejeno enačbo za originalno kemijsko reakcijo, ki je potekla pri osvetlitvi.

Plin (plina):

Reakcija:

h) Kolikšen bi bil končni tlak po vžigu, če bi posodo polnili 24 ur pred vžigom?

$p =$

i) Izračunaj kvantni izkoristek nastanka produkta v raztopini Ce(III).

Kvantni izkoristek:

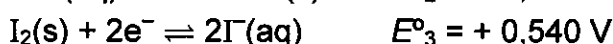
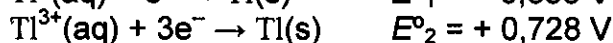
## Naloga 9

## 6 % testa

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

Talij obstaja v dveh različnih oksidacijskih stanjih:  $Tl^+$  in  $Tl^{3+}$ . Jodidni ioni se lahko v vodnih raztopinah povežejo z molekulami joda, pri čemer nastanejo trijodidni ioni ( $I_3^-$ ).

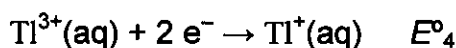
Standardni redukcijski potenciali nekaterih ustreznih reakcij so:



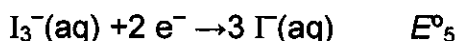
Ravnotežna konstanta za reakcijo  $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$  je:  $K_1 = 0,459$ .

Temperatura je povsod v nalogi  $T=25^\circ\text{C}$ .

a) Izračunaj standardni redukcijski potencial za naslednji reakciji:



$E^\circ_4 =$



$E^\circ_5 =$

b) Napiši empirične formule za vse teoretično možne nevtralne spojine, ki vsebujejo po en talijev ion in katerokoli število jodidnega(ih) in/ali trijodidnega(ih) ionov kot anionov.

Obstaja empirična formula, ki lahko pripada dvema različnima spojinama. Katera je to?



Ime:

Koda: SLO -

Upoštevajoč standardne redukcijske potenciale, kateri od dveh prej omenjenih izomerov je stabilnejši pri standardnih pogojih? Napiši kemijsko reakcijo izomerizacije drugega (manj stabilnega) izomera talijevega jodida.

Stabilnejši izomer:

izomerizacija:

Nastanek kompleksa lahko premakne to ravnotežje. Skupna ravnotežna konstanta nastanka kompleksa za reakcijo  $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$  znaša  $\beta_4 = 10^{35,7}$

- c) Napiši enačbo za reakcijo, ki poteče, če raztopini stabilnejšega izomera talijevega jodida dodamo KI v prebitku. Izračunaj ravnotežno konstanto  $K_2$  za to reakcijo in prikaži izračun.

Enačba reakcije:

$K_2$ :

Če dodamo raztopini stabilnejšega izomera močan bazični reagent, opazimo nastanek črne oborine. Po odstranitvi vode iz oborine vsebuje preostala snov 89,5% talija (masnih procentov).

- d) Napiši empirično formulo te spojine. Prikaži svoje izračune. Napiši urejeno enačbo za potek omenjene reakcije nastanka te črne spojine.

Ime:

Koda: SLO -

Formula:

Enačba reakcije: