

40th International
Chemistry Olympiad

Soal Teori

17 Juli 2008
Budapest, Hungary

Instruksi

- Tuliskan nama dan kode anda pada setiap halaman.
- Anda memiliki 5 jam untuk mengerjakan soal. Mulailah hanya ketika diberikan perintah *START*.
- Gunakanlah hanya pena dan kalkulator yang disediakan.
- Semua hasil harus dituliskan dalam kotak yang tersedia. Semua yang dituliskan selain dalam kotak tersebut tidak akan dinilai. Gunakan bagian belakang kertas jika perlu untuk corat-coret.
- Tuliskan perhitungan yang relevan di dalam kotak yang tersedia jika diperlukan. Jika anda hanya menuliskan hasil akhir yang benar untuk soal yang rumit, maka anda tidak akan mendapatkan nilai.
- Ketika anda selesai menjawab semua soal ujian, anda harus menyimpan berkas ujian di dalam amplop yang tersedia. Jangan merekatkan amplop tersebut.
- Anda harus segera menghentikan pekerjaan anda ketika perintah *STOP* diberikan. Jika anda menunda perintah ini hingga 3 menit, maka ujian anda akan dibatalkan (gugur).
- Jangan meninggalkan kursi anda sebelum diizinkan oleh pengawas.
- Lembar ujian ini terdiri atas 26 halaman.
- Versi Bahasa Inggris yang resmi untuk ujian ini dapat diminta hanya apabila diperlukan untuk klarifikasi.

Tetapan dan Rumus

Tetapan Avogadro: $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Persamaan gas Ideal: $pV = nRT$

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

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

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

Kecepatan cahaya: $c = 3,000 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ Energi foton: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Skala nol derajat Celsius: $273,15 \text{ K}$ Hukum Lambert-Beer: $A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$

Pada perhitungan tetapan kesetimbangan, semua konsentrasi dianggap sebagai konsentrasi standard, yaitu 1 M. Anggap semua gas bersifat ideal dalam semua soal ujian.

Tabel Periodik dengan massa atom relatif

1 H 1.008																	18 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 -

Soal 1**6% dari nilai total**

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

Label pada suatu botol yang berisi larutan asam encer rusak, hanya konsentrasi asam saja yang terbaca. Pengukuran konsentrasi ion hidrogen dengan pH meter menunjukkan nilai konsentrasi sama dengan yang tertera pada label.

- a) Tuliskan rumus kimia empat asam yang mungkin ada dalam larutan tersebut jika setelah pengenceran sepuluh kali, terjadi perubahan pH sebesar 1 unit.

--	--	--	--

- b) Mungkinkah larutan tersebut adalah asam sulfat encer?

Asam sulfat: $pK_{a2} = 1,99$

Ya Tidak

Jika Ya, hitunglah pH nya (atau coba perkirakan) dan tunjukkan pekerjaan anda.

pH:

Nama:

Kode: INA-

c) Mungkinkah larutan tersebut adalah asam asetat?

Asam asetat: $pK_a = 4,76$

Ya Tidak

Jika Ya, hitunglah pH nya (atau perkirakanlah) dan tunjukkan pekerjaan anda.

pH:

Nama:

Kode: INA-

- d) Mungkinkah larutan tersebut mengandung EDTA (*ethylene diamino tetraacetic acid*)? Anda dapat menggunakan pendekatan yang masuk akal.

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

Ya Tidak

Jika Ya, hitunglah konsentrasinya.

Blank area for calculation.

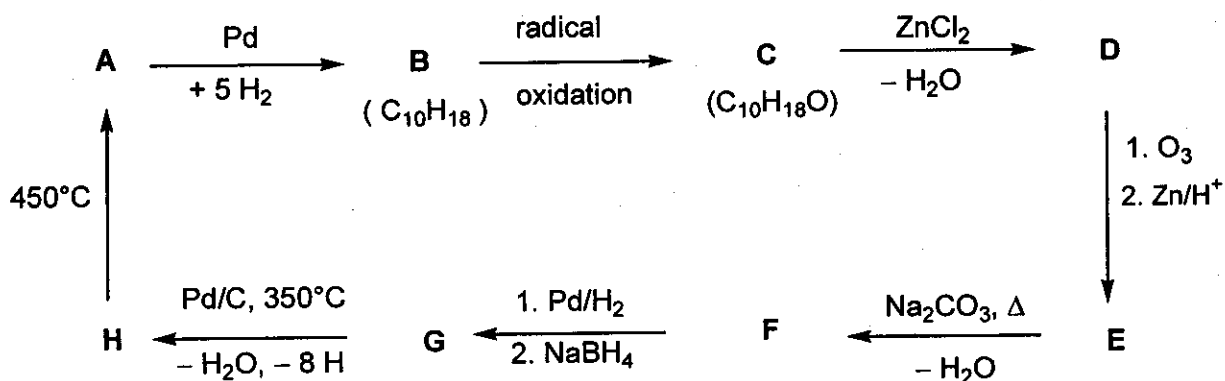
CEDTA:

Soal 2

7% dari nilai total

Soal 2
18

Tentukan struktur senyawa A-H (stereokimianya tidak diperlukan), berdasarkan informasi yang diberikan pada skema reaksi berikut:



Petunjuk:

- A adalah senyawa hidrokarbon aromatik yang sudah sangat lazim dikenal.
- Larutan C dalam heksana bereaksi dengan logam natrium (akan terbentuk gas yang dapat teramati), tetapi C tidak bereaksi dengan asam kromat.
- Spektroskopi ^{13}C NMR menunjukkan bahwa senyawa D dan E hanya memiliki dua jenis gugus CH_2 .
- Ketika larutan E dipanaskan dengan natrium karbonat, suatu senyawa-antara (*intermedief*) yang tak stabil akan terbentuk pertama kali, kemudian senyawa tersebut mengalami proses dehidrasi dan menghasilkan senyawa F.

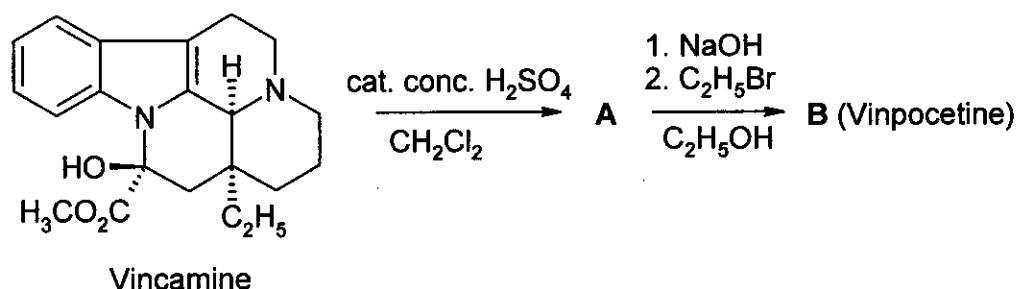
A	B	C	D
H	G	F	E

Soal 3

6% dari nilai total

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

Vinpocetine (Cavinton®, Calan®), adalah salah satu jenis obat-obatan asli Hungaria yang paling laku dijual. Pembuatan obat ini menggunakan prekursor alami, yaitu (+)-vincamine ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), yang diisolasi dari tanaman anggur, *vinca minor*. Transformasi (+)-vincamine menjadi vinpocetine melalui dua tahap sebagai berikut:



Semua senyawa (A - F) merupakan senyawa enansiomer murni.

- Komposisi elementer senyawa A adalah: C 74,97%, H 7,19%, N 8,33%, O 9,55%.
- B memiliki 3 stereoisomer yang lain.

a) Usulkan struktur senyawa-antara (*intermediet*) A dan vinpocetine (B).

A	B
---	---

Studi metabolisme obat-obatan selalu menghasilkan suatu bagian penting dalam dokumentasinya. Ada empat senyawa metabolit utama yang masing-masing dapat terbentuk dari senyawa vinpocetine (B): senyawa C dan D terbentuk dari reaksi hidrolisis atau reaksi hidrasi, sedangkan senyawa E dan F merupakan produk dari reaksi oksidasi.

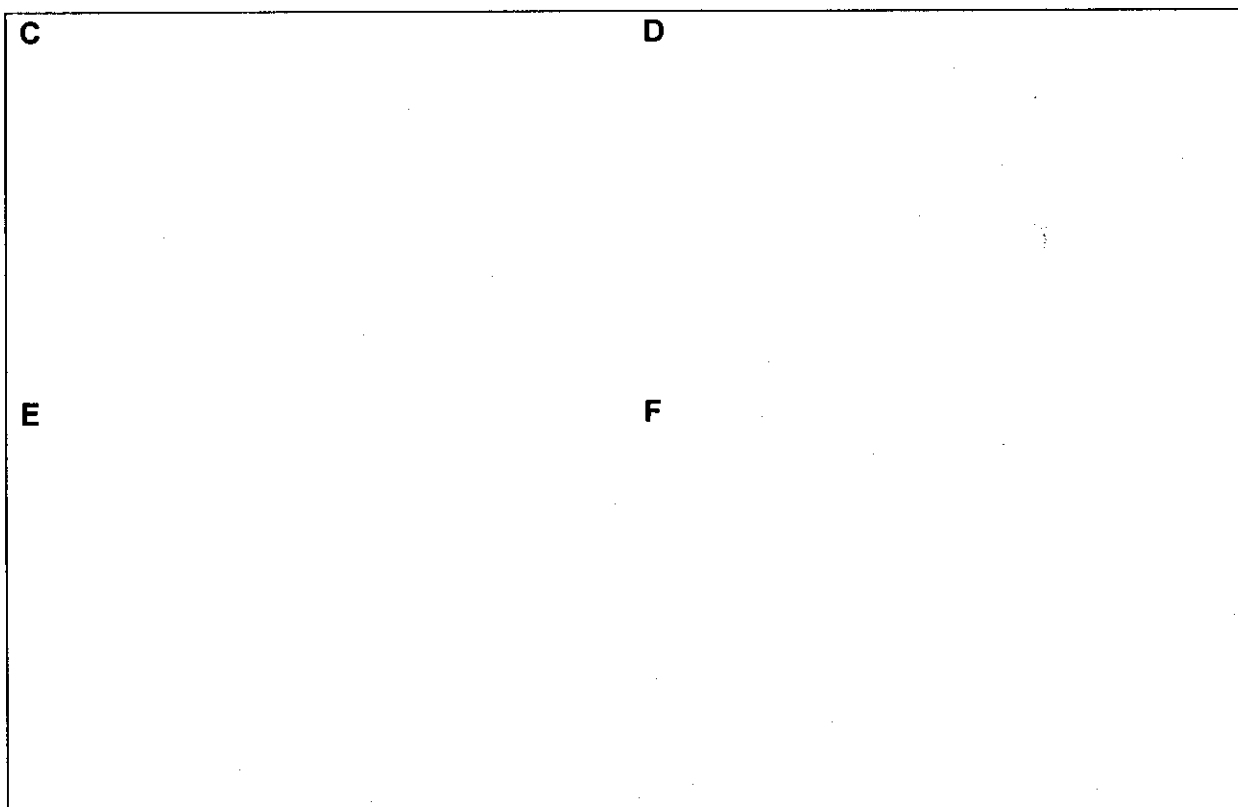
Nama:

Kode: INA-

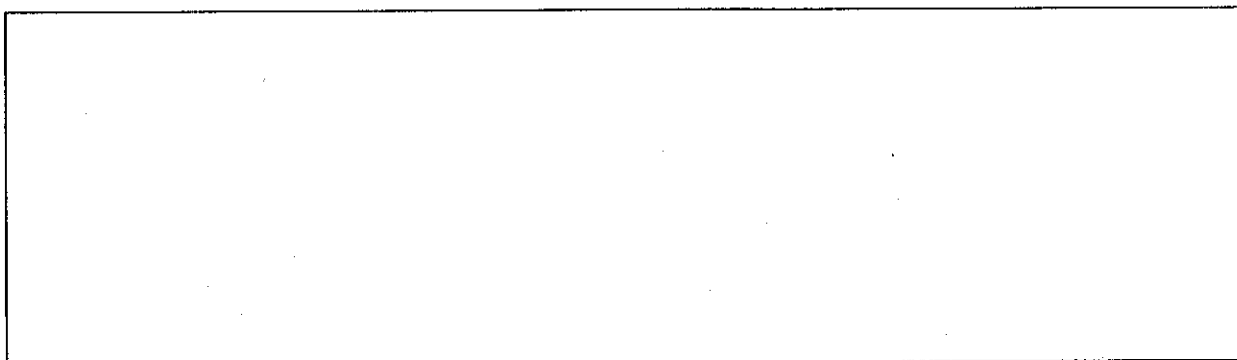
Petunjuk:

- Urutan keasaman senyawa metabolit, mulai dari yang paling asam, adalah sebagai berikut: **C** >> **E** >> **D**. Senyawa **F** tidak memiliki hidrogen yang bersifat asam.
- Senyawa **C** dan **E** masing-masing memiliki 3 stereoisomer yang lain, sedangkan senyawa **D** dan **F** masing-masing memiliki 7 stereoisomer yang lain.
- Senyawa **F** adalah senyawa *zwitterion* pentasiklik, dan memiliki data analisis unsur yang sama dengan senyawa **E**: C 72,11%, H 7,15%, N 7,64%, O 13,10%.
- Pembentukan senyawa **E** dari **B** mengikuti jalur reaksi elektrofilik.
- Pembentukan senyawa **D** dari **B** bersifat regio- dan stereoselektif.

b) Usulkan **satu struktur yang mungkin** untuk tiap senyawa metabolit **C**, **D**, **E** dan **F**!



c) Gambarkan hanya satu struktur resonansi senyawa **B**, yang menjelaskan pembentukan senyawa **D** secara regioselektif, yang tidak memberikan alternatif untuk pembentukan regioisomer lainnya.



Soal 4

6% dari nilai total

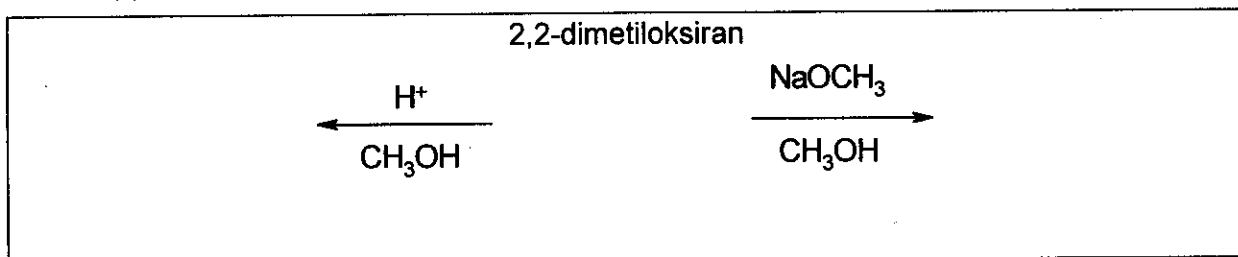
4a	4b	4c	4d	4e	Soal 4
6	2	6	8	6	28

Rute transformasi utama senyawa oksiran (epoksida) adalah reaksi pembukaan cincin. Reaksi ini dapat berlangsung melalui berbagai cara. Dengan katalisis asam, reaksi pembukaan cincin berlangsung melalui spesi kation (mirip ion karbenium). Untuk senyawa oksiran tersubstitusi, arah pembukaan cincin (posisi terjadinya pemutusan ikatan C–O) bergantung pada kestabilan senyawa *intermediet* ion karbenium. Semakin stabil *intermediet* ion karbeniumnya, maka proses pemutusan ikatan pada posisi tersebut semakin mudah terjadi. Ion karbenium yang terbuka (dengan struktur yang planar) hanya terbentuk apabila strukturnya tersier, benzilik atau alilik. Dengan katalisis basa, pemutusan ikatan C–O lebih banyak terjadi pada ikatan yang kurang tersubstitusi atau strukturnya tidak ruah. Perhatikan stereokimia setiap senyawa dalam semua soal. Untuk menggambarkan stereokimia, gunakanlah hanya lambang ikatan berikut:

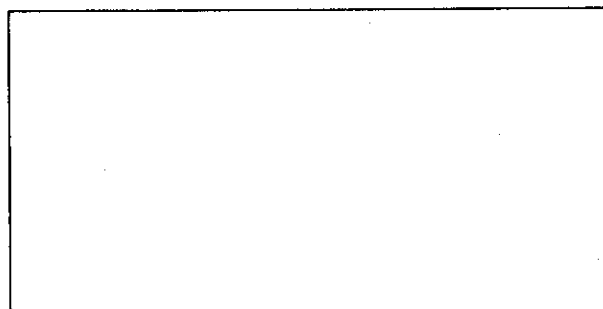
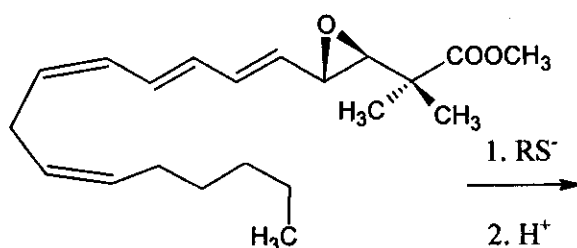



, bukan lambang yang lain.

- a) Gambarkan struktur reaktan dan produk utamanya, jika 2,2-dimetil-oksiran (1,2-epoksi-2-metilpropana) bereaksi dengan metanol pada suhu rendah, dikatalisis oleh:
- asam sulfat; atau
 - NaOCH_3 .



- b) Gambarkan struktur produk utama ketika terjadi pembukaan cincin epoksida pada senyawa turunan leukotriena berikut oleh adanya serangan spesi tiolat (RS^-).



Aluminosilikat berpori yang **bersifat asam** dapat mengkatalisis reaksi transformasi alkil oksiran. Selain reaksi pembukaan cincin, reaksi pembentukan dimer siklik merupakan jalur reaksi utama yang produk utamanya adalah senyawa turunan 1,4-dioksan (senyawa cincin lingkaran-enam jenuh dengan dua oksigen pada posisi 1,4).

Nama:

Kode: INA-

- c) Gambarkan semua struktur senyawa turunan 1,4-dioksan yang dapat terbentuk jika reaktannya adalah (S)-2-metiloksiran atau (S)-1,2-epoksipropana. Gambarkan pula struktur reaktannya.

(S)-2-metiloksiran produk

- d) Gambarkan semua struktur senyawa 1,4-dioksan tersubstitusi yang dapat terbentuk jika reaktannya adalah (R)-1,2-epoksi-2-metilbutana atau (R)-2-etil-2-metiloksiran. Gambarkan pula struktur reaktannya.

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

Produk:

- e) Gambarkan semua struktur 1,4-dioksan tersubstitusi yang terbentuk jika reaktannya adalah senyawa rasemat 1,2-epoksi-2-metilbutana atau 2-etil-2-metiloksiran.

Soal 5

7% dari nilai total

5a	5b	Soal 5
67	33	100

Zat **A** dan **B** adalah padatan kristal berwarna putih. Kedua zat tersebut sangat larut dalam air dan dapat dipanaskan hingga 200 °C tanpa mengalami perubahan, tetapi keduanya terdekomposisi pada suhu yang lebih tinggi. Jika sebanyak 20,00 g **A** dilarutkan dalam air (larutannya sedikit basa, $\text{pH} \approx 8,5-9$), kemudian larutan ini ditambahkan ke dalam larutan 11,52 g **B** dalam air (larutan ini sedikit asam, $\text{pH} \approx 4,5-5$), maka terbentuklah endapan putih **C**. Setelah proses penyaringan, pencucian dan pengeringan diperoleh **C** sebanyak 20,35 g. Filtrat dari proses penyaringan tadi bersifat netral dan akan menghasilkan warna coklat ketika direaksikan dengan larutan KI yang diasamkan. Ketika filtrat dipanaskan, akan menguap tanpa menghasilkan residu.

Padatan putih **D** dapat dibuat dengan cara memanaskan **A** tanpa ada udara. Reaksi eksoterm antara **D** dengan air menghasilkan larutan tak berwarna. Larutan ini, jika dibiarkan di dalam wadah terbuka di udara, maka perlahan-lahan akan terbentuk endapan putih **E** dan air. Jika padatan **D** dibiarkan terbuka di udara pada suhu kamar, lama kelamaan juga akan berubah menjadi **E**. Tetapi, pembakaran **D** di udara pada 500 °C menghasilkan zat yang berbeda, yaitu padatan **F** berwarna putih. Padatan **F** ini sukar larut dalam air dan memiliki massa hanya 85,8% dari massa **E** yang terbentuk dari sejumlah **D** yang sama. Senyawa **F** menghasilkan warna coklat ketika direaksikan dengan larutan KI dalam suasana asam.

Senyawa **E** dapat diubah kembali menjadi **D** melalui pemanasan di atas 1400 °C. Reaksi **B** dan **D** dalam air membentuk endapan **C** disertai dengan produk berbau khas.

- a) Tuliskan rumus kimia zat A - F

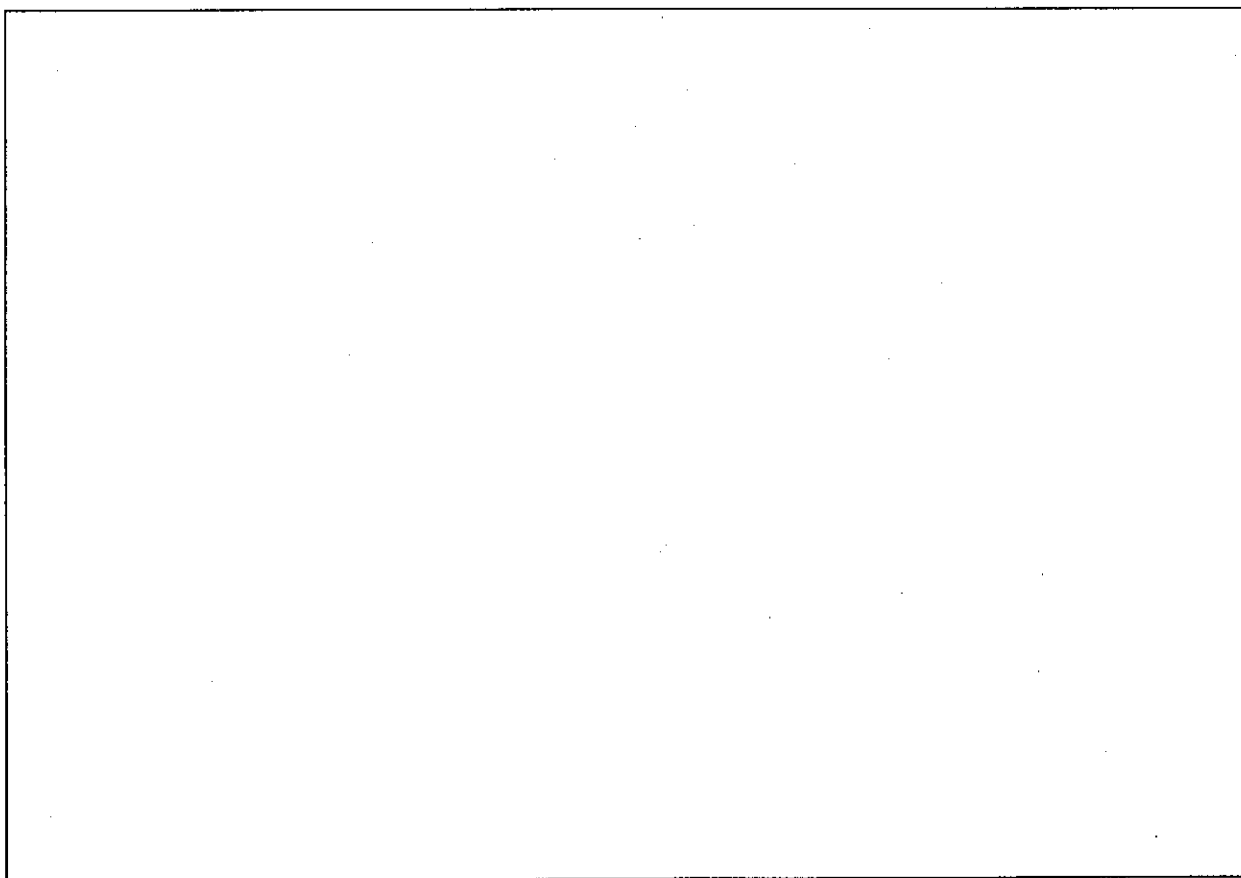
A	B	C
D	E	F

- b) Tuliskan persamaan reaksi setara untuk semua reaksi yang disebutkan dalam teks di atas. (persamaan reaksi dekomposisi termal **B** tidak diperlukan.)

Persamaan reaksi:

Nama:

Kode: INA-



Soal 6

7% dari nilai total

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

Suatu endapan padat berwarna kehijauan dapat diamati ketika gas klor dimasukkan dalam air mendekati titik bekunya. Dengan cara yang sama, gas metana atau gas mulia juga dapat menghasilkan endapan. Material tersebut sangat menarik karena molekul besar yang dikenal dengan nama *methane-hydrates* ada di alam (Jumlahnya sebanding dengan deposit gas alam lainnya).

Semua endapan memiliki struktur yang saling berkaitan. Tepat di atas titik bekunya, molekul air membentuk struktur berikatan hidrogen. Molekul-molekul gas dapat menstabilkan kerangka struktur ini dengan cara mengisi rongga-rongga yang cukup besar membentuk *clathrates*.

Kristal *clathrates* klor dan metana memiliki struktur yang sama. Karakteristik utama kedua kristal tersebut adalah bentuk dodekahedra yang terdiri dari 20 molekul air. Dodekahedra ini dianggap sebagai bola, dan bola-bola ini membentuk satu sel unit dengan susunan kubus berpusat badan. Pada setiap muka kubus tersebut terdapat tambahan molekul air yang menghubungkan dodekahedra-dodekahedra tersebut. Jadi pada setiap muka kubus terdapat tambahan dua molekul air. Panjang rusuk kubus tersebut adalah 1,182 nm.

Pada struktur kubus berpusat badan tersebut ada dua tipe rongga: **A** adalah rongga internal (di bagian dalam) dodekahedra, yang berukuran lebih kecil dari pada rongga **B** (eksternal). Rongga eksternal **B** terletak di antara bola-bola dodekahedra. Pada satu sel unit terdapat 6 rongga **B**.

- a) Berapa banyak A dalam satu sel unit kubus berpusat badan tersebut ?

- b) Berapa banyak molekul air yang menyusun satu sel unit kubus tersebut?

- c) Jika semua rongga masing-masing terisi satu molekul gas, Berapa rasio/perbandingan jumlah air terhadap jumlah molekul gas tersebut?

- d) *Methane-hydrate* yang terbentuk pada temperatur 0-10 °C memiliki struktur seperti pada c). Berapa kerapatan *clathrate* tersebut?

Nama:

Kode: INA-

Kerapatan:

- e) Kerapatan *chlorine-hydrate* adalah $1,26 \text{ g/cm}^3$. Berapa rasio/perbandingan jumlah air terhadap molekul gas klor dalam Kristal?

Rasio:

Rongga mana yang dapat diisi oleh gas klor pada Kristal *chlorine-hydrate* yang sempurna? Beri tanda pada jawaban berikut:

- Sebagian A Sebagian B Semua A Semua B

Radius kovalen merefleksikan radius atom ketika berikatan secara kovalen. Radius van der Waals atau non-ikatan menggambarkan ukuran atom ketika tidak berikatan secara kovalen. Molekul dimodelkan sebagai Bola Keras.

Atom	Radius kovalen (pm)	Radius van der Waals (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

Nama:

Kode: INA-

- f) Berdasarkan model dan data radius kovalen serta van der Waals di atas, perkirakan batas atas dan bawah radius rata-rata kedua rongga. Tunjukkan alasan anda.

$\langle r(A) \rangle <$	$\langle r(B) \rangle$
--------------------------	------------------------

Perhatikan proses-proses berikut:



- g) Tanda apakah yang paling tepat untuk besaran molar energetika berikut yang sesuai dengan arah reaksi tertulis di atas pada 4 °C? Tandai dengan -, 0 atau +.

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

Soal 7**8% dari nilai total**

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

Ion ditionat ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) adalah ion anorganik yang agak inert. Ion ini dapat dibuat dengan cara mengalirkan gas belerang-dioksida terus menerus ke dalam air dingin sambil dimasukkan mangan dioksida sedikit demi sedikit. Pada keadaan ini terbentuk ion ditionat dan ion sulfat.

- a) Tuliskan persamaan reaksi setara untuk pembentukan kedua ion tersebut.

Setelah reaksi berlangsung sempurna, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ditambahkan pada campuran tersebut sampai ion sulfat terendapkan semuanya. Setelah itu ditambahkan Na_2CO_3 .

- b) Tuliskan persamaan reaksi setara yang terkait dengan penambahan Na_2CO_3 .

Selanjutnya natrium ditionat dikristalkan dengan cara menguapkan pelarutnya. Kristal yang terbentuk dilarutkan dalam air dan ketika ditambahkan larutan BaCl_2 tidak menghasilkan endapan. Ketika padatan natrium ditionat dipanaskan pada $130\text{ }^\circ\text{C}$, terjadi kehilangan massa sebanyak 14,88 %. Padatan putih yang terbentuk dari proses tersebut dapat larut dalam air dan tidak menghasilkan endapan ketika ditambahkan larutan BaCl_2 . Ketika padatan putih tadi dipanaskan pada $300\text{ }^\circ\text{C}$ untuk beberapa jam, terjadi kehilangan massa sebanyak 41,34 %. Padatan yang dihasilkan juga berwarna putih, larut dalam air dan menghasilkan endapan ketika direaksikan dengan larutan BaCl_2 .

- c) Tuliskan rumus kimia dari Kristal yang dibuat di atas dan tuliskan persamaan reaksi setara untuk kedua proses yang terjadi selama pemanasan.

Rumus kimia:

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

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

Nama:

Kode: INA-

Dengan percobaan yang serupa, klor, ion bromat, hidrogen peroksida dan ion kromat sudah digunakan sebagai oksidator pada 75 °C. Persamaan laju untuk proses tersebut analog dengan yang diamati untuk brom, satuan tetapan laju untuk semua reaksi sama dan nilainya sebagai berikut: $2,53 \times 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \times 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \times 10^{-5}$ (H_2O_2), dan $2,54 \times 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Percobaan juga dilakukan dengan larutan natrium ditionat dalam asam tanpa oksidator. Ketika diamati dengan spektrofotometer UV, perlahan-lahan teramati suatu pita serapan baru pada 275 nm. Walaupun ion hidrogen sulfat adalah produk reaksi yang dapat dideteksi, namun ia tidak menyerap cahaya di atas 200 nm.

- f) Tuliskan rumus kimia spesi terbanyak yang menyebabkan pita serapan baru dan tuliskan persamaan reaksi setara yang terjadi tanpa oksidator.

Spesi:

Reaksi:

Suatu percobaan dilakukan untuk mengamati serapan pada 275 nm dengan konsentrasi awal: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/dm}^3$, dan temperatur 75 °C. Suatu kurva kinetika mirip reaksi orde pertama diperoleh dengan waktu paro 10 jam 45 menit.

- g) Hitung tetapan laju reaksi lengkap dengan satuannya.

k:

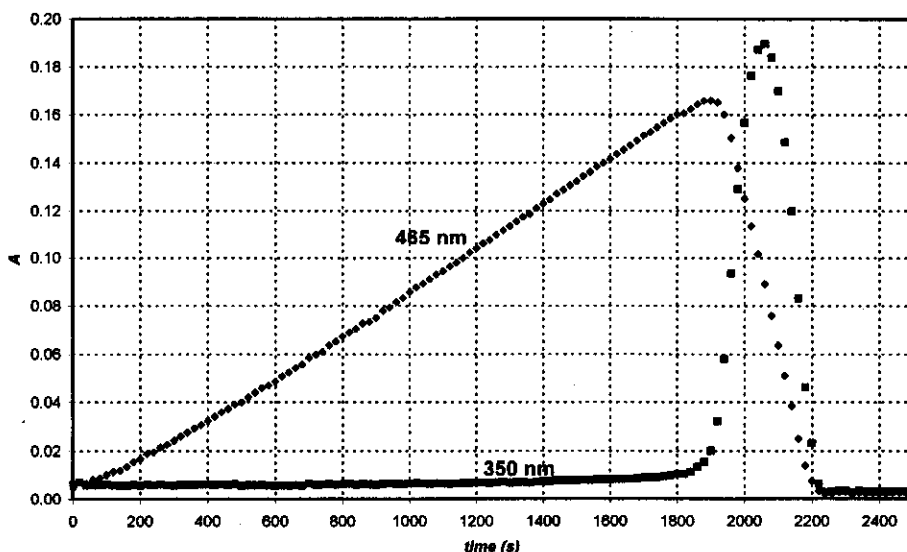
Usulkan persamaan reaksi setara untuk tahap penentu laju pada reaksi yang menggunakan suatu oksidator.

Tahap penentu laju:

Dalam percobaan yang sama, ketika ion periodat (yang ada dalam larutan air sebagai H_4IO_6^-) digunakan sebagai oksidator untuk ion ditionat, terdapat dua kurva kinetika pada grafik dengan dua panjang gelombang berbeda, yang terdeteksi pada 75 °C. Konsentrasi awal $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol/dm}^3$. Pada 465 nm, hanya I_2 menyerap dan koefisien serapan molarnya $715 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Pada 350 nm, hanya I_3^- menyerap dan koefisien serapan molarnya adalah $11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Panjang sel optik = 0,874 cm.

Nama:

Kode: INA-



- h) Tuliskan persamaan reaksi setara untuk reaksi yang terjadi pada daerah di mana terjadi peningkatan serapan pada 465 nm, dan di daerah di mana terjadi penurunan serapan pada 465 nm.

Peningkatan:

Penurunan:

Hitung waktu untuk serapan maksimum yang diharapkan dari kurva kinetika yang diukur pada 465 nm, tunjukkan perhitungan anda.

t_{\max} :

Perkirakan rasio kemiringan yang diharapkan dari daerah peningkatan dan penurunan pada kurva kinetika yang diukur pada 465 nm

Rasio kemiringan:

Soal 8

7 % dari nilai total

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

Siswi Z sangat cerdas, tugas akhirnya mengukur kompleksasi dari semua ion lantanida(III) dengan ligan pengkompleks baru. Suatu hari, ia memonitor serapan UV-vis Ce(III) dengan suatu ligan pengkompleks yang buruk menggunakan suatu spektrofotometer. Ia mencatat bahwa sesudah 12 jam percobaan, di dalam sel tertutup tersebut terbentuk gelembung-gelembung gas. Setelah memahami bahwa ligan bukanlah sumber pembentukan gelembung gas, kemudian ia melanjutkan percobaannya dengan larutan CeCl₃ yang diasamkan. Ternyata pembentukan gelembung gas tidak pernah terjadi bila ia membiarkan larutan tetap ada dalam spektrofotometer tanpa proses iluminasi. Berikutnya, Siswi Z menggunakan tabung kuarsa kecil, tempat mencelupkan elektroda selektif ion klorida, juga dapat menarik sampel untuk pengukuran iluminasi spektrofotometri secara teratur. Ia melakukan kalibrasi elektroda selektif ion klorida menggunakan dua larutan NaCl dengan konsentrasi berbeda dan diperoleh hasil berikut:

C _{NaCl} (M)	E (mV)
0,1000	26,9
1,000	-32,2

- a) Buatlah rumus umum untuk menghitung konsentrasi ion klorida dari suatu sampel tak-dikenal berdasarkan pembacaan potensial elektroda (E).

[Cl⁻] =

Siswi Z juga menentukan koefisien serapan molar untuk Ce³⁺ ($\epsilon = 35,2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) pada 295 nm, sekaligus Ce⁴⁺ ($\epsilon = 3967 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) untuk digunakan bila perlu.

- b) Buatlah rumus umum untuk menghitung konsentrasi Ce³⁺ dari pembacaan absorbansi (A) pada 295 nm diukur pada larutan yang mengandung CeCl₃ (panjang kuvet: 1,000 cm).

[Ce³⁺] =

Siswi Z membuat larutan yang mengandung 0,0100 M CeCl₃ dan 0,1050 M HCl, ia memulai percobaan, menhidupkan lampu kuarsa. HCl tidak menyerap pada 295 nm.

- c) Berapa besar pembacaan serapan awal dan potensial yang diharapkan?

A_{295nm} =

E =

Nama:

Kode: INA-

Pada awalnya, Siswi Z secara hati-hati mengumpulkan gelembung gas yang teramat pada uraian di atas ke dalam larutan metil *orange* (indikator asam-basa dan redoks) yang telah dinetralkan. Walaupun ia melihat gelembung gas masuk ke dalam larutan, ternyata warna larutan sama sekali tidak berubah atau memucat, bahkan sesudah didiamkan sehari.

- d) Tuliskan rumus kimia dua gas yang mengandung unsur sama seperti pada sampel yang diiluminasi, tetapi bukan produk percobaan ini.

Selama melakukan percobaan kuantitatif, ia mencatat serapan dan potensial secara teratur. Ketidakpastian pengukuran spektrofotometri adalah $\pm 0,002$ dan akurasi/ketepatan pengukuran potensial adalah $\pm 0,3$ mV.

Waktu (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) Perkirakan laju rata-rata perubahan konsentrasi Ce^{3+} , Cl^- , dan H^+ .

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

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

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

Pada hari berikutnya, siswi Z menggunakan berkas sinar monokromatik (254 nm) dengan intensitas 0,0500 W. Ia melewatkan sinar ini melalui fotoreaktor kuarsa yang panjangnya 5 cm dan diisi sama seperti larutan CeCl_3 asam yang digunakan sebelumnya. Ia mengukur koefisien serapan molar untuk Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) pada 254 nm.

- f) Berapa persentase sinar yang diserap pada percobaan ini?

Peralatan fotoreaktor di atas dilengkapi dengan tabung pengering yang dapat menghilangkan sisa uap air dan selanjutnya gas yang terbentuk dari proses iluminasi dialirkan ke wadah tertutup yang volumenya 68 cm^3 . Wadah itu dilengkapi dengan pembakar dan manometer ketepatan-tinggi. Mula-mula wadah diisi dengan argon kering pada tekanan 102165 Pa, kemudian ia menghidupkan lampu fotoreaktor. Dalam waktu 18,00 jam, tekanan gas menjadi 114075 Pa. Temperatur peralatan adalah $22,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nama:

Kode: INA-

g) Perkirakan berapa banyak mol gas yang terkumpul dalam wadah tersebut.

n_{gas} :

Pada tahap ini, Siswi Z mematikan lampu dan menekan tombol pembakar. Ketika wadah didinginkan kembali ke temperatur awal, tekanan akhir menjadi 104740 Pa.

Usulkan semua rumus kimia gas-gas hasil iluminasi yang terkumpul dalam wadah, dan tuliskan persamaan reaksi setara untuk reaksi iluminasi tersebut.

Gas-gas:

Reaksi:

h) Berapa tekanan akhir setelah pembakaran bila seandainya sebelum pembakaran wadah diisi oleh gas-gas hasil iluminasi selama 24 jam?

$p =$

i) Perkirakan yield kuantum dari proses yang berlangsung dalam larutan Ce(III).

Yield kuantum:

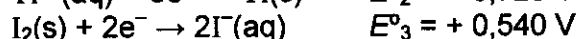
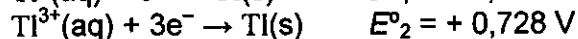
Soal 9

6 % dari nilai total

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

Thallium mempunyai dua bilangan oksidasi yang berbeda: Tl^+ dan Tl^{3+} . Dalam larutan air, ion iodida dapat berkombinasi dengan iodium membentuk ion tri-iodida (I_3^-),

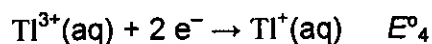
Potensial reduksi standar untuk reaksi terkait adalah:



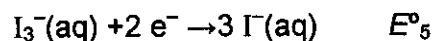
Tetapan kesetimbangan untuk reaksi $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$ adalah $K_1 = 0,459$.

Gunakan $T = 25^\circ\text{C}$ untuk semua soal ini.

a) Hitunglah potensial reduksi untuk reaksi berikut:



$E^\circ_4 =$



$E^\circ_5 =$

b) Tuliskan semua kemungkinan teoritis rumus empiris untuk semua senyawa netral yang mengandung satu ion thallium dan sejumlah tertentu ion iodida dan/atau tri-iodida sebagai anion-anion.

Diantara rumus empiris di atas, terdapat dua senyawa berbeda yang memiliki rumus empiris yang sama. Tuliskan rumus empiris tersebut dan jelaskan.

Nama:

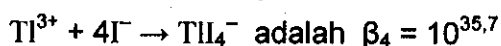
Kode: INA-

Berdasarkan potensial reduksi standar, manakah diantara dua isomer yang dijelaskan di atas yang lebih stabil pada kondisi standar? Tuliskan persamaan reaksi kimia untuk isomerisasi dari isomer thallium iodida lainnya.

Yang lebih stabil:

Isomerisasi:

Pembentukan kompleks dapat menggeser reaksi kesetimbangan ini. Tetapan pembentukan kompleks keseluruhan untuk reaksi:



- c) Tuliskan reaksi yang berlangsung ketika larutan isomer thallium iodida yang lebih stabil ditambahkan KI berlebih. Hitunglah tetapan kesetimbangan untuk reaksi ini.

Reaksi:

K_2 :

Bila larutan isomer yang lebih stabil tersebut direaksikan dengan suatu basa kuat, terbentuk endapan hitam. Sesudah kandungan air dari senyawa hitam tersebut dihilangkan, ternyata material yang tersisa mengandung 89,5% massa thallium.

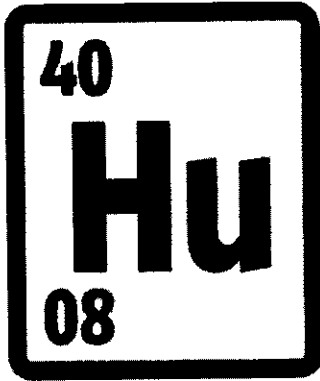
- d) Tuliskan rumus empiris senyawa ini, tunjukkan perhitungan anda. Tuliskan persamaan reaksi setara untuk pembentukannya.

Nama:

Kode: INA-

Rumus empiris:

Persamaan Reaksi:



40:e Internationella
Kemiolympiaden

Teoretiskt prov

17 Juli 2008

Budapest, Ungern

Anvisningar

- Skriv ditt namn och kod på varje inlämnat papper i svarshäftet.
- Du har 5 timmar på dig att lösa uppgifterna. Du får börja när START kommandot ges.
- Använd endast den erhållna pennan och miniräknaren.
- Svaren och beräkningarna skrivs i svarsrutorna. Allt utanför kommer inte att bedömas. Använd baksidan på svarsblanketten som kladdpapper.
- När du är klar med uppgifterna skall samtliga papper läggas i det kuvert som du får. Du får inte försegla kuvertet.
- Du måste avsluta ditt arbete genast då du får ett STOPP-kommando. Bli du mer än 3 minuter sen kommer du få noll poäng på provet.
- Lämna inte din plats förrän du fått tillstånd att göra detta.
- Provet består av 26 sidor.
- En officiell engelskspråkig version kan erhållas, om du ber om den.

Konstanter och formler

Avogadros
konstant:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad \text{Allmänna gaslagen: } pV = nRT$$

Gaskonstanten:

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

Faradays konstant:

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1} \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

Plancks konstant:

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

Ljushastigheten:

$$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \quad \text{Energin hos en foton: } E = \frac{hc}{\lambda}$$

Noll på

Celsiuskalan:

$$273.15 \text{ K}$$

Lambert-Beers lag:

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

Vid jämviktsberäkningar är alla koncentrationer givna vid standardtillståndet 1 mol/dm^3 .
Alla gaser kan anses vara ideala genomgående i detta prov.

Periodiska systemet med relativa atommassor

1																	18
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 -

Namn:

Kod: SWE-

Problem 1 6% av totala poängen

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

Märkningen på en flaska som innehåller en utspädd syralösning har förstörts. Det enda läsliga var syrans koncentrationen. Med en pH-meter gjordes en snabb mätning som visade att lösningens vätejonkoncentration var densamma som koncentrationen som stod på flaskan.

- a) Ange 4 syror som skulle kunna finnas i flaskan om pH ändrades en enhet då lösningen späddes 10 gånger.

--	--	--	--

- b) Är det möjligt att den utspädda lösningen kan innehålla svavelsyra?

Svavelsyra: $pK_{a2} = 1.99$

Ja Nej

Om ja, beräkna lösningens pH (eller försök åtminstone uppskatta detta värde). Redovisa nedan.

<p>pH:</p>

Namn:

Kod: SWE-

c) Är det möjligt att den utspädda lösningen kan innehålla ättiksyra?

Ättiksyra: $pK_a = 4.76$

Ja Nej

Om ja, beräkna lösningens pH (eller försök åtminstone uppskatta detta värde). Redovisa nedan..

pH:

Namn:

Kod: SWE-

- d) Är det möjligt att den utspädda lösningen kan innehålla EDTA (ethylene diamino tetraacetic acid)? Du kan göra lämpliga approximationer.

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

Ja Nej

Om ja, beräkna koncentrationen.

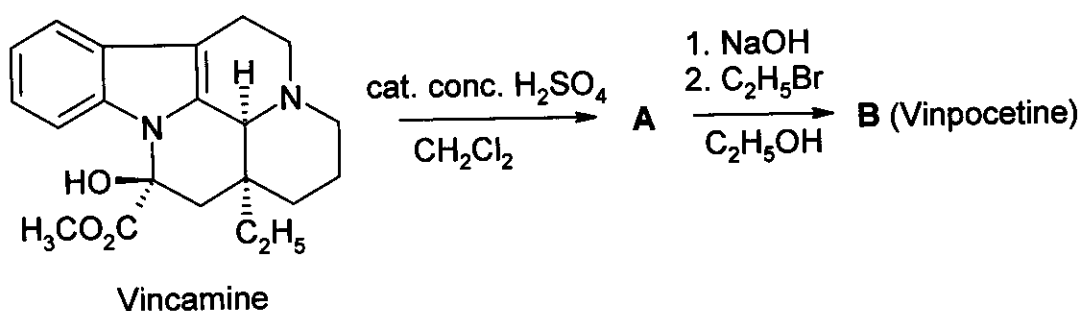
CEDTA:

Problem 3

6% totala poängen

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

Vinpocetin (Cavinton®, Calan®) är en av det bäst säljande läkemedlen som utvecklats i Ungern. Framställningen bygger på ett naturligt utgångsämne, (+)-vincamin ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), som isolerats från vinplantan, *vinca minor*. Omvandlingen av (+)-vincamin till vinpocetin görs i två steg enligt beskrivning nedan



Alla föreningar (A till F) är enantiomeriskt rena föreningar.

- elementarsammansättningen i A är: C 74,97%, H 7,19%, N 8,33%, O 9,55%.
- B har 3 andra stereoisomerer.

a) Föreslå strukturer för mellanprodukten A och för vinpocetin (B).

A	B
---	---

Studier av läkemedels nedbrytningsprocesser är en viktig del av dokumentationen. Det finns fyra dominerande nedbrytningsprodukter från vinpocetin (B): C och D bildas vid hydrolys eller hydreringreaktioner, medan E och F är oxidationsprodukter.

Namn:

Kod: SWE-

Ledtrådar:

Surhetsgraden hos nedbrytningsprodukterna avtar i följande ordning **C** >> **E** >> **D**.
F innehåller inget surt väte.

- **C** och **E** har båda 3 andra stereoisomerer, medan **D** och **F** båda har 7 andra stereoisomerer.
- **F** är en pentacyklisk zwitterjon med samma sammansättning av grundämnen som **E**:
C 72,11%, H 7,15%, N 7,64%, O 13,10%.
- Bildandet av **E** från **B** följer ett elektrofilt reaktionsmönster.
- Bildandet av **D** från **B** är både regio- och stereoselektivt.

b) Föreslå en **möjlig** struktur för var och en av nedbrytningsprodukterna **C**, **D**, **E** och **F**!

C	D
E	F

c) Rita en resonansstruktur för **B** som förklarar det regioselektiva bildandet av **D** och som i synnerhet förklarar frånvaron av den alternativa regioselektiva isomeren.

Problem 4 6% av totala poängen

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

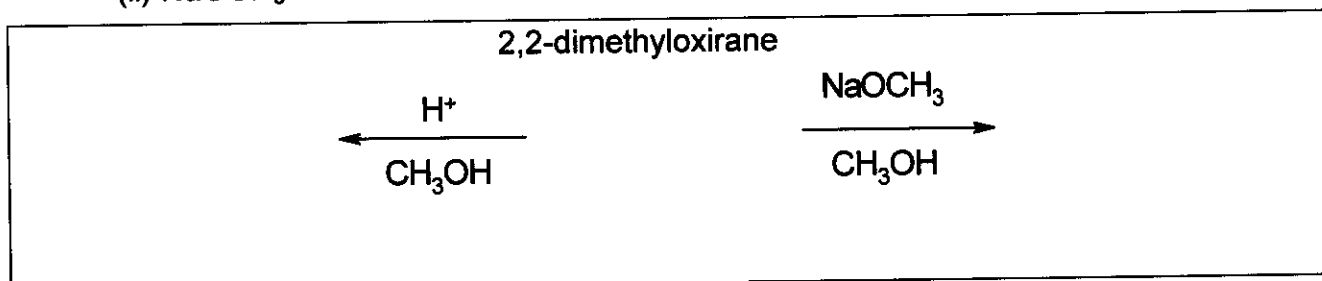
En vanlig väg att omforma oxiraner (epoxider) är via ringöppning. Detta kan göras på många olika sätt.

Vid sur katalys fortgår reaktionen genom katjonliknande (karbeniumjonliknande) ämnen. För substituerade oxiraner styrs ringöppningen (där C-O bindningen öppnas) av hur stabil den intermediära karbeniumjonen är. Ju stabilare den intermediära karbeniumjonen är desto troligare är det att den bildas. Det är dock så att en öppen karbeniumjon (med plan struktur) bara kan bildas om den är tertiär, bensylisk eller allylisk.

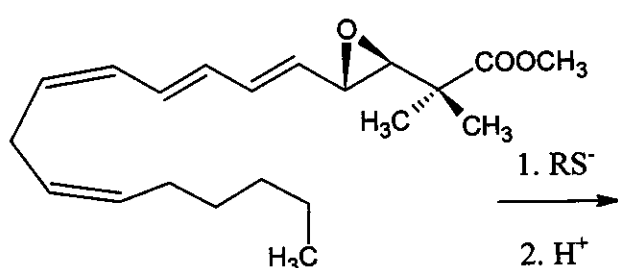
Vid basisk katalys sker klyvning företrädesvis vid de minst steriskt hindrade C-O bindningarna.

Tänk stereokemi genom hela uppgiften. Om du behöver visa stereokemin, använd endast symbolerna \blacktriangleleft \cdots och — och ingenting annat.

- a) Rita strukturen för reaktanten och de dominerande produkterna då 2,2-dimetyloxiran (1,2-epoxi-2-metylpropan) reagerar med metanol vid låg temperatur, vid katalys med
- svavelsyra
 - NaOCH_3 .



- b) Rita strukturen för den huvudprodukt som bildas då epoxidringen i nedanstående leukotrienderivat öppnas med en tiolatjon (RS^-).



Olika porösa **sura** aluminiumsilikater kan även användas för att omforma alkyloxiraner. I anslutning till ringöppningen, kan det ske en cyklisk dimerisering som en huvudsaklig genväg för att bilda 1,4 dioxanderivat (sexringade mättade föreningar med 2 syreatomer i 1,4 ställning).

Namn:

Kod: SWE-

- c) Rita struktur eller strukturer för de troligaste 1,4-dioxanderivat(en) om utgångsämnet är (S)-2-metyloxiran ((S)-1,2-epoxipropan). Rita även strukturformel för utgångsämnet.

(S)-2-metyloxiran produkt

- d) Rita struktur eller strukturer för den/de substituerade 1,4-dioxan(er) som bildas när den reagerande epoxiden är (R)-1,2-epoxi-2-metylbutan ((R)-2-etyl-2-metyloxiran). Rita även strukturformel för utgångsämnet.

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

- e) Rita struktur eller strukturer för den/de substituerade 1,4-dioxanderivat(en) som bildas om man startar med racemisk 1,2-epoxi-2-metylbutan.

Problem 5 7% av totala poängen

5a	5b	Problem 5
67	33	100

A och **B** är vita kristallina ämnen. Båda är lösliga i vatten och kan bli upphettade till 200 °C utan att förändras men sönderfaller vid högre temperatur. Om en vattenlösning med 20,00 g **A** (vilken är något basisk pH \approx 8,5-9) sätts till en vattenlösning med 11,52 g **B** (vilken är något sur pH \approx 4,5-5) bildas en vit fällning **C** som väger 20,35 g efter filtrering, vägning och torkning. Filtrervätskan är i princip neutral och den brunfärgas om den blandas med en surgjord KI-lösning. Vid kokning förångas filtrervätskan utan att det bildas någon återstod.

Vid upphettning och frånvaro av luft bildar **A** det vita fasta ämnet **D**. Den exoterma reaktionen mellan **D** och vatten ger en färglös lösning. Om denna lösning förvaras i ett öppet kärl bildas långsamt en vit fast fällning **E** och rent vatten. Det bildas även **E** när **D** långvarigt exponeras i luft vid rumstemperatur. Vid uppvärmning av **D** i luft till 500 °C bildas dock en annat vitt ämne **F**, vilket är svagt lösligt i vatten, och har en massa som är 85,8% av **E**:s när det bildas av samma mängd **D**. **F** ger en brunfärgad reaktion med en sur KI-lösning.

E kan återbildas till **D** men då krävs uppvärmning till en temperatur över 1400 °C. Reaktion mellan **B** och **D** i en vattenlösning ger åter fällningen **C** och åtföljs av en karakteristisk lukt.

- a) Ange den kemiska formeln för ämnena A - F

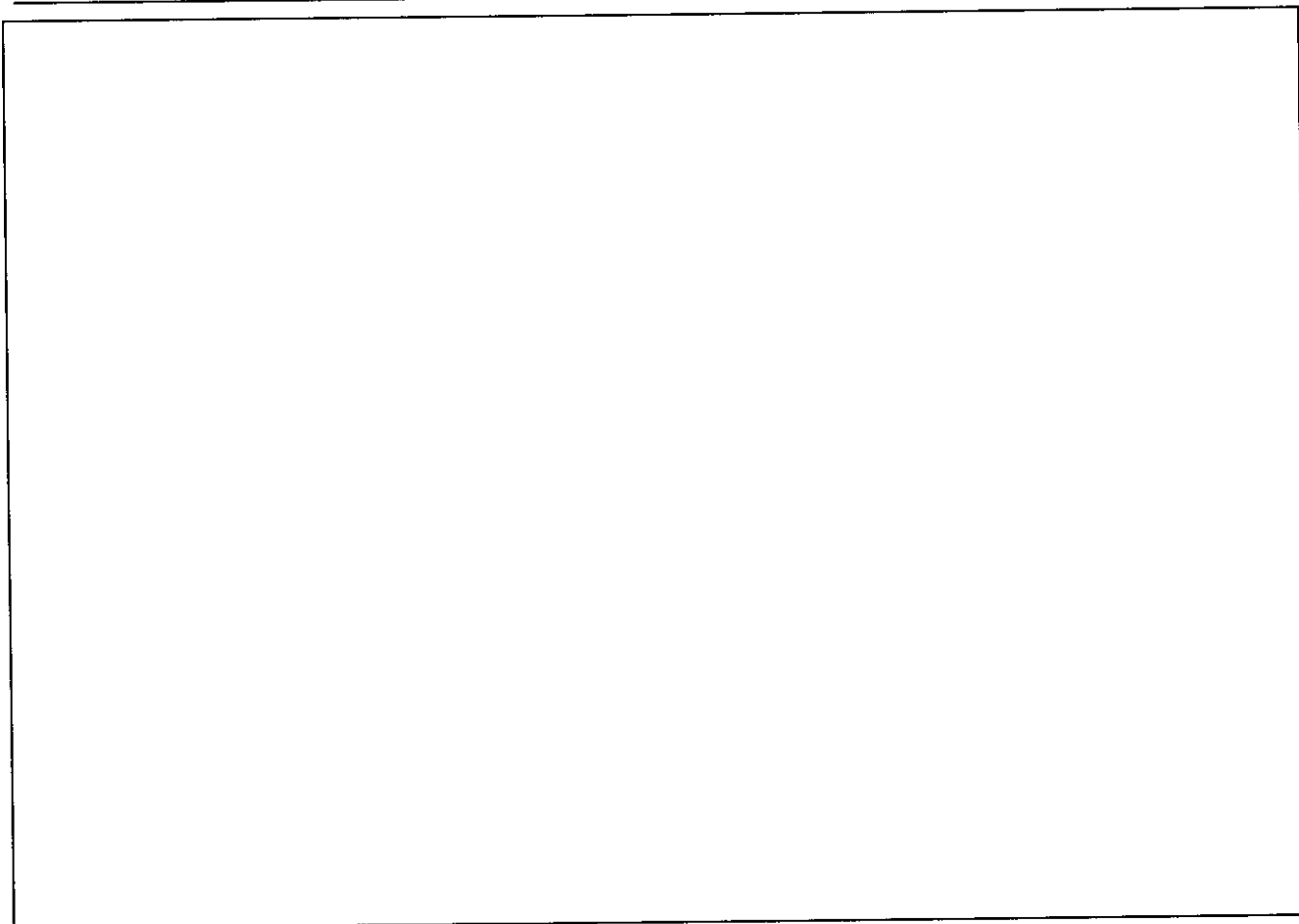
A	B	C
D	E	F

- b) Skriv balanserade reaktionsformler för **alla beskrivna reaktioner**. (Den kemiska reaktionen för den termiska sönderdelningen av **B** behöver inte skrivas.)

Reaktionsformler:

Namn:

Kod: SWE-



Problem 6 7% av totala poängen

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

En fjäderlik grönaktig fällning kan noteras om klorgas bubblas ner i vatten som är nära fryspunkten. Liknande utfällningar bildas även med andra gaser såsom metan och ädelgaserna. Dessa ämnen är intressanta eftersom stora mängder av så kallade metanhydrater antas finnas naturligt (i jämförbar storlek med andra naturgastillgångar).

Dessa fällningar har alla liknande strukturer. Vattenmolekyler bildar precis över fryspunkten en vätebindningsstruktur. Gasmolekylerna stabiliserar strukturen genom att fylla upp de relativt stora hålrummen i vattenstrukturen. De bildade strukturerna kallas klaterater.

Kristaller av klor- och metanklaterater har samma struktur. Deras gemensamma karaktärsdrag är en dodekaedrisk form som bildas av 20 vattenmolekyler. Kristallens enhetscell kan beskrivas som en rymdcentrerad kubisk struktur uppbyggt av dessa nästan sfäriska enheter. Varje dodekaeder är i sin tur bunden till en vattenmolekyl, vilka finns placerade på samtliga sidor av enhetscellen. Det finns totalt två vattenmolekyler på respektive sida av enhetscellen. Enhetscellens kantlängd är 1,182 nm.

Det finns två slags hålrum i denna struktur. Det ena är det inre hålrummet i dodekaedern (A). Detta är mindre än den andra typen av hålrum (B) som det finns 6 av i varje enhetscell.

- a) Hur många hålrum av typen A finns i enhetscellen?

- b) Hur många vattenmolekyler finns det i enhetscellen?

- c) Vilket är förhållandet mellan antalet vattenmolekyler och "gästmolekyler" om alla hålrum är fyllda av "gästmolekyler"?

- d) Metan-hydrat bildas i temperaturintervallet 0-10 °C med en struktur som i uppgift c). Vilken densitet har denna klaterat?

Namn:

Kod: SWE-

Densitet:

- e) Densiteten hos klor-hydrat är $1,26 \text{ g/cm}^3$. Vilket är förhållandet mellan antalet vattenmolekyler och "gästmolekyler" i kristallen?

Förhållande:

Vilka hålrum är mest sannolika att fyllas i en perfekt klor-hydrat kristall? Markera ett eller fler alternativ.

Några A Några B Alla A Alla B

Kovalenta radier återspeglar avstånden mellan kovalent bundna atomer. Van der Waals radier (icke-bundna atomer), ger avstånden mellan atomerna när de inte är kovalent bundna (betraktas som hårda sfärer).

Atom	Kovalent radie (pm)	van der Waals radie (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

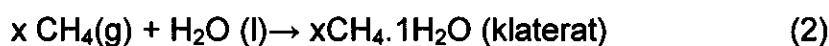
Namn:

Kod: SWE-

- f) Uppskatta utifrån de angivna kovalenta radierna och van der Waalsradierna de nedre och övre gränserna för radierna hos de hålrum där det finns möjlighet för molekylerna att befinna sig. Visa hur du resonerat!

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

Betrakta följande reaktioner



- g) Vilka är tecknen hos nedanstående molära storheter, vid 4 °C, utifrån reaktionsriktningen som anges ovan. Markera med -, 0 eller +.

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

Problem 7 8% av totala poängen

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

Ditionatjonen ($S_2O_6^{2-}$) är en ganska inert oorganisk jon. Den kan framställas genom att bubbla svaveldioxid kontinuerligt genom en iskyld vattenlösning till vilken mangandioxid tillsätts i små portioner. Ditionationer och sulfationer bildas då.

- a) Skriv balanserade reaktionsformler för dessa två reaktioner

När reaktionen är färdig, tillsätts $Ba(OH)_2$ tills sulfationer helt fallit ut. Efter detta görs en tillsats av Na_2CO_3 .

- b) Skriv en balanserad reaktionsformel för den reaktion som sker då Na_2CO_3 tillsätts.

Genom att avdunsta en del av lösningsmedlet erhålls fast natriumdionat. De erhållna kristallerna löser sig lätt i vatten och ingen fällning bildas vid kontakt med $BaCl_2$ -lösning. När saltet upphettas och bibehålls vid $130\text{ }^\circ\text{C}$, observeras en massförlust på 14,88 %. Det kvarvarande vita pulvret löser sig i vatten och ger ingen fällning med $BaCl_2$ -lösning. Då ett annat prov av de ursprungliga kristallerna upphettas till $300\text{ }^\circ\text{C}$ under några timmar observeras en massförlust på 41,34 %. Det då erhållna vita pulvret löser sig i vatten och ger en vit fällning med $BaCl_2$ -lösning.

- c) Bestäm den kemiska formeln för de framtagna kristallerna och skriv balanserade reaktionsformler för de två reaktioner som sker vid upphettning.

Kemisk formel:

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

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

Namn:

Kod: SWE-

Trots att ditionationen är ett ganska bra reduktionsmedel termodynamiskt, så reagerar den inte med oxidanter i lösningar vid rumstemperatur. Vid 75 °C kan den dock oxideras i sur lösning. En serie kinetiska försök genomfördes med brom som oxidationsmedel.

- d) Skriv en balanserad kemisk reaktionsformel för reaktionen mellan brom och ditionationer.

Starthastigheten (v_0) för reaktionen bestämdes genom ett antal försök vid 75 °C.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm ³)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0$ (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) Bestäm reaktionsordningen, med avseende på Br_2 , H^+ and $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, det experimentella hastighetsuttrycket, samt värdet på, och enheten för hastighetskonstanten.

Reaktionsordningen för Br_2 : för H^+ : för $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$:

Experimentella hastighetsuttrycket:

k:

Namn:

Kod: SWE-

I liknande försök har klor, bromatjoner, väteperoxid samt kromatjoner använts som oxidationsmedel vid 75 °C. Hastighetsuttrycken för dessa reaktioner är analoga med den som observerats med brom, enheterna för alla hastighetskonstanter är densamma. Dessa värden är $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2) och $2,54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Försök gjordes också i surgjord natriumditionatlösning utan något oxidationsmedel. När reaktionsprocessen följs med en UV-spektrofotometer framträdde långsamt ett nytt absorptionsband vid 275 nm. Trots att vätesulfatjonen är en detekterbar reaktionsprodukt absorberar den inte ljus vid våglängder över 200 nm.

f) Ange kemisk formel för det ämne som orsakar det nya absorptionsbandet och skriv en balanserad reaktionsformel för den reaktion som sker vid frånvaro av oxidationsmedel.

Ämne:

Reaktionsformel:

Ett försök genomfördes för att följa upp absorbansen vid 275 nm med följande startkoncentrationer: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/dm}^3$. Temperaturen var 75 °C. En pseudo-första ordningens reaktionskurva erhöles med en halveringstid på 10 timmar och 45 minuter.

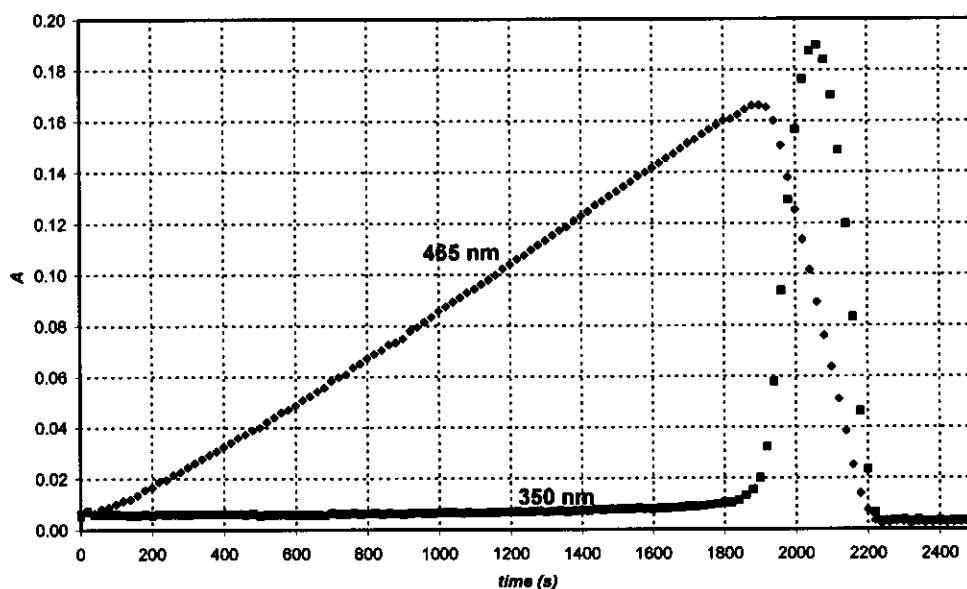
g) Beräkna reaktionens hastighetskonstant.

k:

Föreslå en balanserad kemisk reaktionsformel för det hastighetsbestämmande reaktionssteget då oxidationsmedel använts.

Reaktionsformel:

Två kinetikkurvor plottades vid två olika våglängder när perjodatjoner (närvarande som H_4IO_6^- i vattenlösning) användes som oxidationsmedel för ditionatjonen vid 75 °C. Startkoncentrationerna var $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol/dm}^3$. Vid 465 nm, absorberar endast I_2 och dess molära absorptionskoefficient är $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Vid 350 nm, absorberar endast I_3^- vars molära absorptionskoefficient är $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Kyvettlängden var 0,874 cm.



- h) Skriv balanserade reaktionsformler för den reaktion som ger en ökning av absorbansen som kan observeras vid 465 nm, samt den reaktion som ger en avtagande absorbans som observeras vid 465 nm.

Ökad absorbans:

Avtagande absorbans:

Beräkna den förväntade reaktionstiden för att få maximal absorbans för den kinetiska kurvan vid 465 nm.

t_{\max} :

Bestäm den förväntade kvoten mellan lutningarna som observeras vid 465 nm, där den kinetiska kurvan ökar samt avtar.

Lutningskvot:

Problem 8 7 % av totala poängen

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

Fröken Z är en intelligent student vars forskningsprojekt går ut på att mäta komplexbildningen mellan lantanoid(III)joner och nydesignade komplexbildande ligander. En dag mätte hon UV-vis-absorptionen med en spektrofotometer för Ce(III) och en speciellt svagt komplexbildande ligand. Hon såg att små bubblor hade bildats i den slutna cellen vid slutet av sitt 12-timmars experiment. Snart insåg hon att närvaron av liganden inte var nödvändig för att det skulle bildas bubblor. Hon fortsatte sitt försök med en surgjord CeCl_3 -lösning. Bubblor bildades aldrig när lösningen placerades i spektrofotometern förutom när instrumentet var påslaget. Därefter placerade fröken Z en kloridjonselektiv elektrod i en liten kolv av kvarts där hon regelbundet kunde ta prover för spektrofotometriska mätningar. Hon kalibrerade den kloridjonselektiva elektroden och använde 2 olika NaCl-lösningar och erhöll då följande resultat.

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

- a) Ange en ekvation för att beräkna kloridjonkoncentrationen av ett okänt ämne utifrån en avläst elektrodspänning (E).

[Cl⁻] =

Fröken Z bestämde också den molära absorptionskoefficienten för Ce^{3+} ($\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) vid 295 nm, och i förebyggande syfte även den för Ce^{4+} ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- b) Ange en ekvation för att beräkna koncentrationen Ce^{3+} utifrån absorbansvärden vid 295 nm (A) för mätning i en CeCl_3 -lösning (kyvettlängd 1,000 cm).

[Ce³⁺] =

Fröken Z blandade en lösning som innehöll 0,0100 mol/dm³ CeCl_3 och 0,1050 mol/dm³ HCl, och startade experimentet genom att belysa provet med en kvartslampa. HCl absorberar inte vid 295 nm.

- c) Vad är den förväntade initiala absorbansen och spänningen?

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

$E =$

Namn:

Kod: SWE-

Innan detta kvantitativa experiment avledde fröken Z den bildade gasen till en helt neutraliserad lösning av metylorange (syra-bas och redoxindikator). Trots att hon såg att det bubblade i lösningen ändrades eller försvagades inte färgen, inte ens under hela dan.

- d) Ange kemiska formler för två gaser som inte kan vara möjliga utifrån det erhållna experimentella resultatet men som kan bildas av ämnen som förekommer i det belysta provet.

Under de kvantitativa experimenten mättes absorbans- och spänningsvärdena regelbundet. Osäkerheten i de spektrofotometriska mätningarna är ± 0.002 och för spänningsmätningarna ± 0.3 mV.

tid (min)	0	120	240	360	480
$A_{295 \text{ nm}}$	0,3496	0,3488	0,3504	0,3489	0,3499
E (mV)	19,0	18,8	18,8	19,1	19,2

- e) Uppskatta medelhastigheterna för koncentrationsändringarna för Ce^{3+} , Cl^- , och H^+ .

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

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

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

Följande dag använde fröken Z en stark monokromatisk ljuskälla (254 nm) med en intensitet på 0,0500 W. Hon lät ljusstrålen passera en 5 cm lång kvartsfotoreaktor som var fylld med samma sura CeCl_3 -lösning hon använt i tidigare försök. Hon mätte den molära absorptionskoefficienten för Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) vid 254 nm.

- f) Hur många procent av ljuset absorberas med denna experimentella uppställning?

Det var möjligt med den experimentella uppställningen att avleda gasen, först till ett torkrör som tar bort spårmängder av vatten och sedan till ett slutet kärl med volymen 68 cm^3 . Kärlet är försett med en tryckmätare med hög precision och en antändningsanordning.

Namn:

Kod: SWE-

Först fylldes kärlet med torr argon till trycket 102165 Pa och sedan tändes ljuskällan. Efter 18 timmar var trycket 114075 Pa. Temperaturen under försöket var 22,0 °C.

g) Beräkna substansmängden gas som samlats upp i kärlet.

n_{gas} :

Fröken Z stängde därefter av ljuskällan och tryckte på knappen till antändningsanordningen. Efter att kärlet kylts ner till ursprungstemperaturen mättes det slutliga trycket till 104740 Pa.

Föreslå kemisk(a) formel/formler för gas/gaser som bildats och samlats upp. Skriv den balanserade reaktionsformeln för ursprungsreaktionen som sker när provet belyses.

Gas(er):

Reaktion:

h) Vilket skulle det slutliga trycket vara efter antändning av provet om kärlet fyllts under 24 timmar?

$p =$

i) Uppskatta kvantutbytet för produktutbildningen i Ce(III)-jonlösningen.

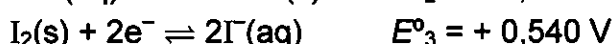
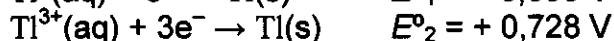
Kvantutbyte:

Problem 9 6 % av totala poängen

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

Tallium existerar i två olika oxidationstillstånd: Tl^+ och Tl^{3+} . Jodidjoner kan slås samman med jod och bilda trijodidjoner (I_3^-) i vattenlösning.

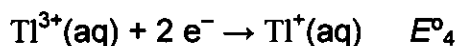
Normalpotentialen för några relevanta reaktioner är:



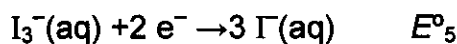
Jämviktskonstanten för reaktionen $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$ är $K_1 = 0,459$.

Använd $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ genomgående i detta problem.

a) Beräkna normalpotentialen för följande reaktioner:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Skriv empiriska formler för alla teoretiskt möjliga neutrala föreningar som innehåller en talliumjon och valfritt antal jodid och/eller trijodidjon(er) som anjon(er).

Det finns en empirisk formel som kan tillhöra två olika föreningar. Vilken?

Namn:

Kod: SWE-

Ange vilken av de två isomererna i föregående svar som är mest stabil vid standardförhållanden, utgående från normalpotentialvärden? Skriv den kemiska reaktionen för isomeriseringen av den andra isomeren av talliumjodid.

Mest stabil:

Isomerisationsreaktion:

Komplexbildning kan påverka denna jämvikt. Den kumulativa komplexbildningskonstanten för reaktionen $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ är $\beta_4 = 10^{35.7}$

c) Ange den reaktion som sker då en lösning av den mer stabila isomeren talliumjodid behandlas med ett överskott av KI. Beräkna jämviktskonstanten för denna reaktion.

Reaktion:

K_2 :

Om en lösning av den mer stabila isomeren behandlas med ett starkt basiskt reagens får man en svart fällning. Då fällningen torkats innehåller den 89.5% (massprocent) tallium.

d) Vilken är föreningens empiriska formel? Redovisa dina beräkningar. Skriv en balanserad reaktionsformel för bildandet av denna.

Namn:

Kod: SWE-

Empirisk formel:

Reaktionsformel: