

40th International
Chemistry Olympiad

Teoriavooru ülesanded

17 juuli 2008
Budapest, Ungari

Juhised

- Kirjutage oma nimi ja kood igale lehele.
- Teil on ülesannete lahendamiseks aega 5 tundi. Alustage alles siis, kui on antud START käsklus.
- Kasutage ainult Teile antud pastakat ja arvutit.
- Kõik tulemused peavad olema kirjutatud vastavatesse ruutudesse. Mujale kirjutatut ei arvestata. Kasutage mustandiks lehtede tagakülge.
- Kirjutage olulised arvutused vastavatesse ruutudesse kui vajalik. Kui Te esitate keerulise probleemi lahenduse kohta ainult korrektse lõpptulemuse, siis Te punkte ei saa.
- Kui olete võistluse lõpetanud, siis pange oma paberid Teile antud ümbrikku. Ärge kleepige ümbrikku kinni.
- Peale STOPP käskluse andmist peate Te koheselt oma töö lõpetama. Kolme minutilise viivitusega kaasneb Teie võistlustulemuse tühistamine.
- Ärge lahkuge oma kohalt enne, kui juhendaja on seda lubanud.
- Võistlustöö on 26 leheküljel.
- Täpsustamiseks võite küsida ametlikku inglisekeelset võistlustöö versiooni.

Konstandid ja valemid

Avogadro arv: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Ideaalgaasi võrrand: $pV = nRT$

Universaalne gaasikonstant: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ Gibbsi energia: $G = H - TS$

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

Plancki konstant: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ Nernsti võrrand: $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{oks}}}{c_{\text{red}}}$

Valgusekiirus: $c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ Footoni energia: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Celsiuse skaala nullväärtus: $273,15 \text{ K}$ Lambert-Beeri seadus: $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$

Tasakaalukonstantide arvutamisel on kõik kontsentratsioonid antud standardkontsentratsiooni suhtes 1 mol/dm^3 . Käsitlege kõikides ülesannetes gaase ideaalsetena.

Perioodilise tabeli koos suhteliste aatommassidega

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 -

Name:

Code: XXX-

Ülesanne 1 6% kõigist punktidest

1a	1b	1c	1d	Ülesanne 1
4	2	8	8	22

Nõrga happe lahja vesilahuse pudeli silt oli saanud kahjustada. Loetav oli ainult selle kontsentratsioon. Kiire mõõtmine käepärast oleva pH-meetriga näitas, et vesinikioonide kontsentratsioon on võrdne sildil oleva väärtusega.

- a) Kirjutage nelja happe valemid, mis võisid olla lahuses, kui peale kümnekordset lahjendamist muutus lahuse pH ühe ühiku võrra.

--	--	--	--

- b) Kas lahjendatud lahus võis sisaldada väävelhapet?

Väävelhape: $pK_{a2} = 1,99$

Jah Ei

Kui vastus on jah, arvutage pH (või vähemalt püüdke seda hinnata) ja esitage arvutused.

<p>pH:</p>

Nimi:

Kood: EST-__

c) Kas lahus võis sisaldada etaanhapet?

Etaanhape: $pK_a = 4,76$

Jah Ei

Kui vastus on jah, arvutage pH (või vähemalt püüdke seda hinnata) ja esitage arvutused.

pH:

- d) Kas lahus võis sisaldada EDTA-d (etüleendiamiintetraetaanhapet)? Te võite teha mõistlikke lihtsustusi.

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

Jah Ei

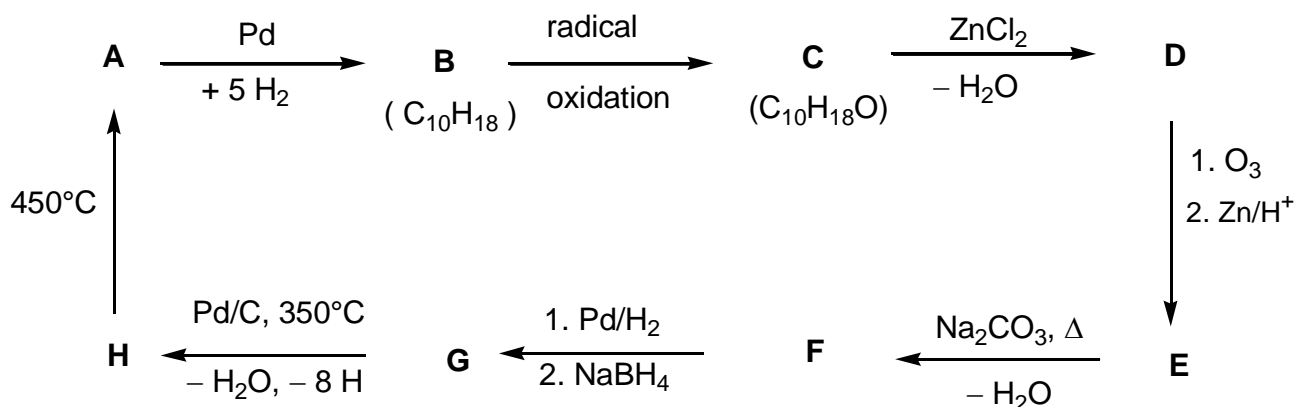
Kui vastus on jah, siis arvutage lahuse kontsentratsioon.

CEDTA:

Ülesanne 2 7% kõigist punktidest

Ülesanne 2
18

Määrake ühendite **A-H** struktuur (stereokeemia ei ole nõutav), kasutades järgnevas reaktsiooniskeemis antud informatsiooni:



Vihjed:

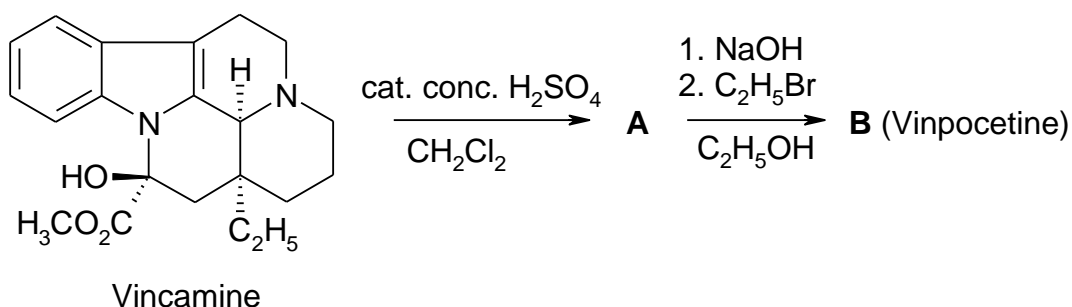
- **A** on hästituntud aroomaatne süsivesinik.
- **C** lahustub heksaanis reageerib naatriumiga (eraldub gaas), kuid **C** ei reageeri kroomhappega.
- ^{13}C TMR spektroskoopia põhjal sisaldavad **D** ja **E** ainult kahte tüüpi CH_2 rühmi.
- **E** lahuse kuumutamisel naatriumkarbonaadiga moodustub esmalt ebastabiilne vaheprodukt, mis annab dehüdraatimisel **F**-i.

A	B	C	D
H	G	F	E

Ülesanne 3 6% kõigist punktidest

3a	3b	3c	Ülesanne 3
4	8	2	14

Vinpotsetiin (Cavinton®, Calan®) on üks parimaid müügilolevaid originaalravimeid mis Ungaris kunagi tehtud. Selle saamine baseerub looduslikul lähteainel, (+)-vinkamiinil ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), mida eraldatakse viinamarja taimest, *vinca minor*. (+)-vinkamiini muundamine vinpotsetiiniks toimub kahes etapis alljärgnevalt:



Kõik ühendid (**A** kuni **F**) on enantiomeerselt puhtad.

- **A** elemendiline koostis on C 74,97%, H 7,19%, N 8,33%, O 9,55%.
- **B** omab veel lisaks kolme stereoisomeeri.

a) Tuletage struktuurivalemid vaheühendi **A** ja vinpotsetiini (**B**) jaoks.

A	B
----------	----------

Iga ravimi kirjeldamisest moodustavad olulise osa metabolismi uuringud. Vinpotsetiinist (**B**) tekib neli põhilist metaboliiti: **C** ja **D** moodustuvad hüdrolüüsi- või hüdratatsioonireaktsioonidel, samas kui **E** ja **F** on oksüdatsiooniproductid.

Vihjed:

- Metaboliitide happelisus väheneb järgmiselt **C** >> **E** >> **D**. **F** ei sisalda happelisi vesinikke.
- **C** ja **E** omavad mõlemad veel lisaks kolme stereoisomeeri, samas kui **D** ja **F** omavad igaüks lisaks 7 stereoisomeeri.
- **F** on pentatsükiline tsvitterioon ja selle elemendiline koostis oli sama, mis **E**-l
C 72,11%, H 7,15%, N 7,64%, O 13,10%.
- **E** moodustumine **B**-st toimub elektrofiilse mehhanismiga.
- **D** moodustumine **B**-st on nii regio- kui stereoselektiivne.

b) Kirjutage üks **võimalik** struktuurivalem iga metaboliidi **C**, **D**, **E** ja **F** kohta!

C	D
E	F

c) Joonistage **B** resonantsstruktuur, mis selgitab regioselektiivset **D** teket ja eriti alternatiivse regioisomeeri puudumist.

--

Ülesanne 4 6% kõigist punktidest

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

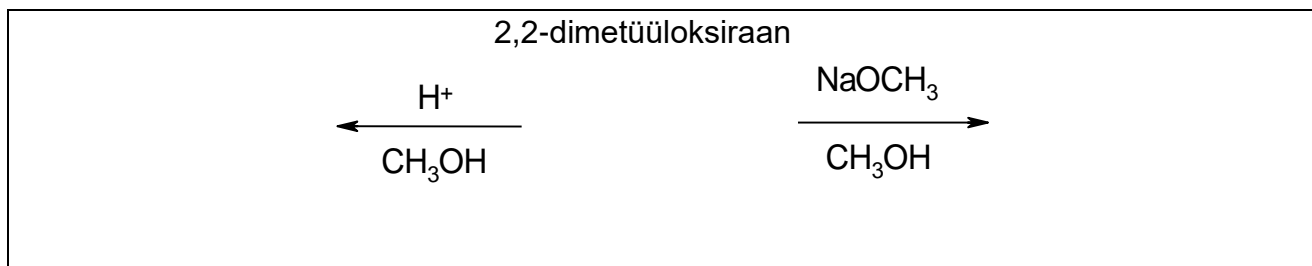
Oksiraanide (epoksiidide) peamine muundumistee on tsükli avanemine. See võib toimuda mitmel viisil.

Happelise katalüüsi korral toimub reaktsioon üle katiooni sarnase (karbeeniumiooni sarnase) osakese. Asendatud oksiraanide korral sõltub tsükli avanemise koht (milline C-O side katkeb) vastava vaheolekus moodustuva karbeeniumiooni stabiilsusest. Mida stabiilsem on vaheolekusolev karbeeniumioon, seda suurem on ka selle tekkimise tõenäosus. Avatud karbeeniumioon (tasapinnalise struktuuriga) moodustub ainult siis, kui see on tertsiaarne, bensüülne või allüülne.

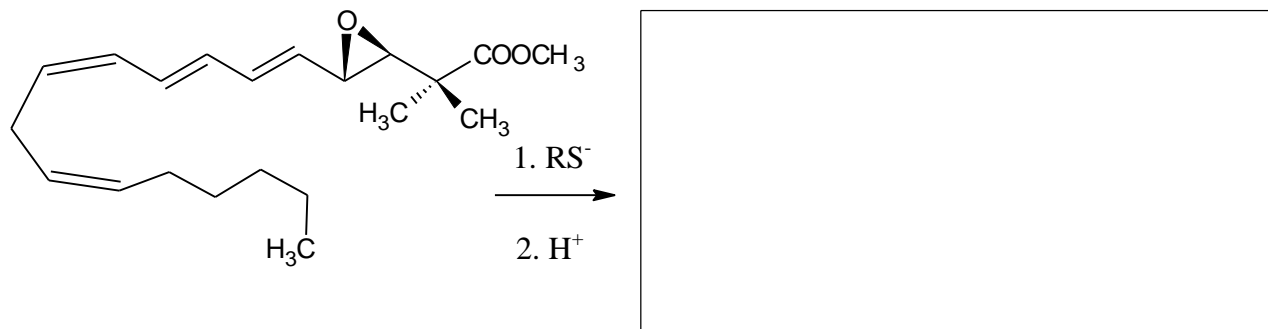
Aluselise katalüüsi korral katkeb eelistatult steeriliselt vähemtakistatud C-O side.

Pidage kogu ülesande lahendamise jooksul silmas stereokeemiat. Stereokeemia kirjeldamiseks kasutage ainult \blacktriangleleft \cdots ||||| — sideme sümboleid ja ei midagi muud.

- a) Joonistage reageeriva aine ja peamise produkti struktuurivalemid, kui 2,2-dimetüül-oksiraan (1,2-epoksü-2-metüülpropaan) reageerib metanooliga madalal temperatuuril ja reaktsiooni katalüüsiks kasutatakse
- vävelhapet.
 - NaOCH_3 .



- b) Joonistage peamise reaktsiooniprodukti struktuurivalem, mis tekib järgmise leukotrieni derivaadi epoksiiditsükli avanemisel tiolaadiga (RS^-).



Alküüloksiraanide muundumiste katalüüsiks võib samuti kasutada mitmesuguseid poorseid **happelisi** alumosilikaate. Lisaks tsükliavanemisele on leitud, et tsükliiline

Nimi:

Kood: EST-__

dimerisatsioon on samuti põhiliseks reaktsiooniteeks, mis annab põhiliselt 1,4-dioksaani derivaate (kuuelülilised küllastatud tsüklid, milles on kaks hapniku aatomit 1,4 asendites).

- c) Joonistage kõige tõenäolisem(ad) 1,4-dioksaani derivaadi(tide) struktuurivalem(id), kui lähteaineks on (S)-2-metüüloksiraan ((S)-1,2-epoksüpropan). Joonistage ka lähteaine struktuurivalem.

(S)-2-metüüloksiraan

produkt

- d) Joonistage asendatud 1,4-dioksaani(de) struktuurivalem(id), kui reageerivaks epoksiidiks on (R)-1,2-epoksü-2-metüülbutaan ((R)-2-etüül-2-metüüloksiraan). Joonistage ka lähteaine struktuurivalem.

(R)-1,2-epoksü-2-metüülbutaan:

- e) Joonistage asendatud 1,4-dioksaani(de) struktuurivalem(id), kui reaktsioon teostati ratseemilise 1,2-epoksü-2-metüülbutaaniga (2-etüül-2-metüüloksiraaniga).

Ülesanne 5 7% kõigist punktidest

5a	5b	Ülesanne 5
67	33	100

A ja **B** on valged kristalsed ained. Mõlemad lahustuvad vees väga hästi ja neid võib mõõdukalt kuumutada (kuni 200 °C) kartmata lagunemist, kuid mõlemad lagunevad kõrgemal temperatuuril. Kui 20,00 g **A** vesilahust (mis on nõrgalt aluseline, pH ≈ 8,5-9) lisati 11,52 g **B** vesilahusele (mis on nõrgalt happeline, pH ≈ 4,5-5), siis moodustub valge sade **C**, mille mass oli pärast filtrimist, pesemist ja kuivatamist 20,35 g. Filtraat on ligikaudu neutraalne ja annab happelise KI lahusega pruuni värvireaktsiooni. Keetmisel aurustub filtraat jäägitult.

Valget tahket ainet **D** võib saada **A** kuumutamisel õhu juurdepääsuta. **D** eksotermiline reaktsioon veega annab värvitu lahuse. Kui seda lahust hoida avatud nõus, siis sadeneb aeglaselt valge aine **E** ja järele jääb vesi. Peale pikaajalist seismist õhu käes toatemperatuuril muutub tahke **D** samuti **E**-ks. Kuid **D** kuumutamisel õhu käes 500 °C juures saadakse teine valge aine **F**, mis on vees vaevu lahustuv ja mille mass on 85,8% **E** massist, mis oli saadud samasugusest kogusest **D**-st. **F** annab happelise KI lahusega pruuni värvireaktsiooni.

E-st võib saada tagasi **D**, kuid selleks on vaja seda põletada 1400 °C juures. **B** ja **D** vahelisel reaktsioonil vees tekib sade **C** ja sellega kaasneb iseloomulik lõhn.

a) Kirjutage ainete **A** - **F** valemid.

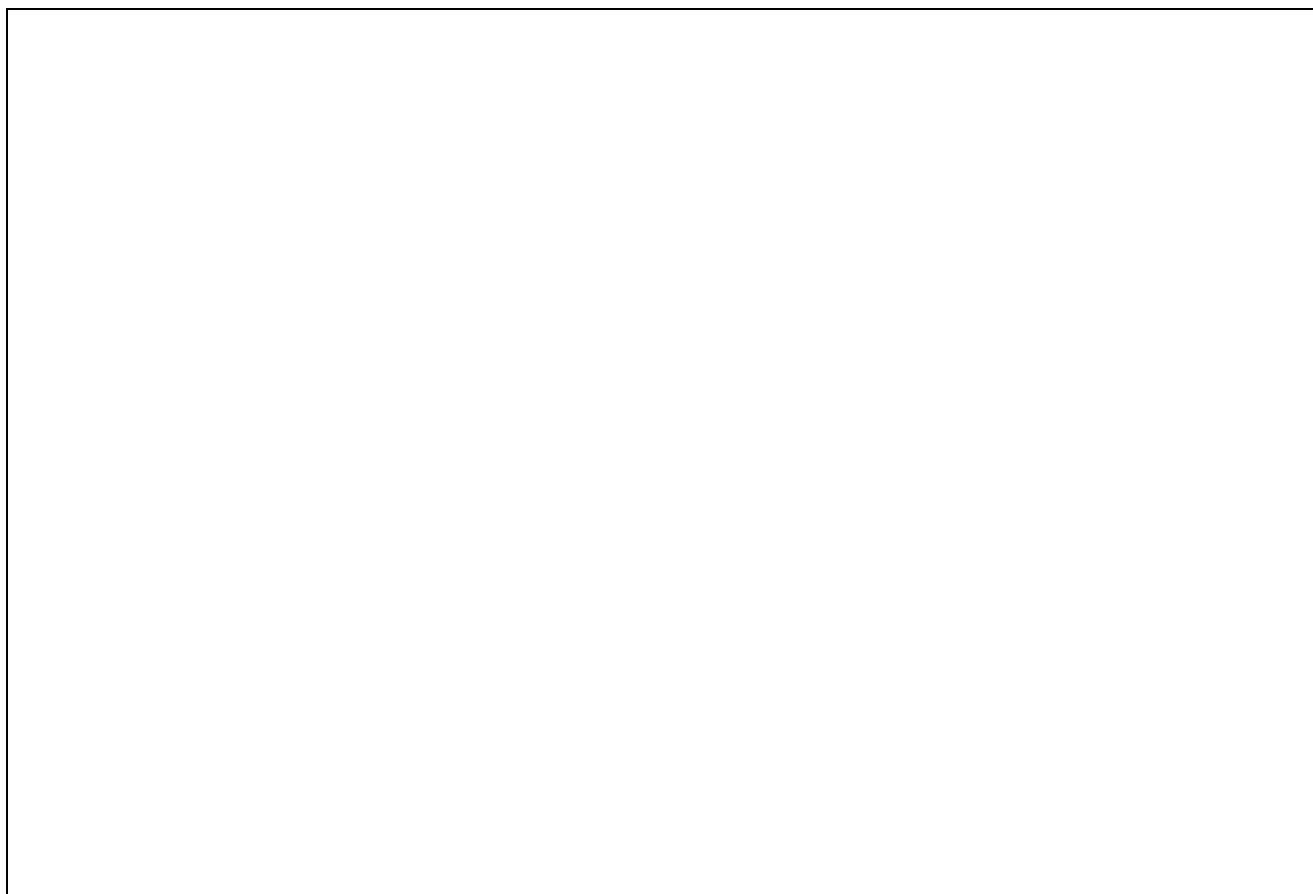
A	B	C
D	E	F

b) Kirjutage kõikide mainitud reaktsioonide tasakaalustatud võrrandid. (**B** termilise lagunemise võrrand pole nõutav).

Võrrandid:

Nimi:

Kood: EST-__



Ülesanne 6 7% kõigist punktidest

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

Kloori juhtimisel jäätumistemperatuuri lähedal olevasse vette eraldub kerge rohekas sade. Sarnased sademed tekivad ka teiste gaasidega, näiteks metaan ja väärisgaasid. Sellised materjalid pakuvad huvi, sest arvatakse, et looduses on suures koguses nii nimetatud metaanihüdraate (teiste loodusliku gaasi maardlatega võrreldavas mahus).

Sellistel sademetel on lähedane struktuur. Sulamistemperatuurist natuke kõrgemal temperatuuril moodustuvad veemolekulid vesiniksidemetega struktuuri. Gaasi molekulid stabiliseerivad seda klatraatset struktuuri, täites vee struktuuris moodustuvaid üsna suuri tühimikke.

Kloori ja metaani klatraatide kristallidel on ühesugune struktuur. Kõigile sellistele struktuuridele on iseloomulik 20 veemolekulist moodustunud dodekaeedrid. Kristalli ühikraku võib käsitleda ruumtsentreeritud kuubina, mis on ülesehitatud peaaegu sfäärilistest dodekaeedritest. Lisaks on dodekaeedrid ühendatud täiendavate veemolekulidega, mis paiknevad ühikraku tahkudel. Ühikraku iga tahu kohta tuleb kaks veemolekuli. Ühikraku serva pikkus on 1,182 nm.

Taolises struktuuris on kahte tüüpi tühimikke. Dodekaeedri sisemuses asuvad tühimikud (**A**) on natuke väiksemad kui teist tüüpi tühimikud (**B**), mida on kuus tükki iga ühikraku kohta.

a) Mitu A tüüpi tühimikku on ühikrakus?

b) Mitu veemolekuli on ühikrakus?

c) Milline oleks veemolekulide arvu ja külalismolekulide arvu suhe, kui kõik tühimikud sisaldavad ühte külalismolekuli?

d) Alapunktis c) kirjeldatud struktuuriga metaanihüdraat tekib, kui temperatuur on vahemikus 0 kuni 10 °C. Arvutage klatraadi tihedus?

Nimi:

Kood: EST-__

Tihedus:

- e) Kloorihüdraadi tihedus on $1,26 \text{ g/cm}^3$. Arvutage veemolekulide arvu ja külalismolekulide arvu suhe kristallis.

Suhe:

Mis tüüpi tühimikud on tõenäoliselt täidetud ideaalses kloorihüdraadis? Märkige üks või mitu kastikest.

- Mõned **A** tüüpi Mõned **B** tüüpi Kõik **A** tüüpi Kõik **B** tüüpi

Kovalentsete sidemetega seotud aatomite vahelist kaugust iseloomustab kovalentne raadius. Van der Waalsi raadius annab sellise aatomi mõõtmed, mis ei ole kovalentsete sidemetega seotud (modelleeritakse jäikade sfääradena).

Aatom	Kovalentne raadius (pm)	Van der Waalsi raadius (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

- f) Kasutades toodud aatomite kovalentseid ja van der Waalsi raadiusi, hinnake võimalusel, millisesse raadiuste vahemikku mõlemat tüüpi tühimikud jäävad. Põhjendage vastust arvutustega.

$$< r(\mathbf{A}) < \qquad \qquad < r(\mathbf{B})$$

Vaatleme järgmisi protsesse:



- g) Millised on järgnevate molaarsete suuruste märgid, kui näidatud reaktsioonid toimuvad 4 °C juures osutatud suunas? Kasutage tähistust: “ – “, “ 0 “ või “ + “.

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

Ülesanne 7 8% kõigist punktidest

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

Ditionaatioon ($S_2O_6^{2-}$) on suhteliselt inertne anorgaaniline ioon. Seda on võimalik valmistada vääveldioksiidi pideval juhtimisel jääkülma vette, millele on väikeses koguses lisatud mangaandioksiidi. Nendes tingimustes tekivad ditionaat- ja sulfaatioonid.

a) Kirjutage kahe toimuva keemilise reaktsiooni tasakaalustatud võrrandid.

Reaktsiooni lõppedes lisatakse segule $Ba(OH)_2$, kuni sulfaatioonid on täielikult välja sadestatud. Seejärel lisatakse Na_2CO_3 .

b) Kirjutage tasakaalustatud võrrand keemilise reaktsiooni kohta, mis toimub peale Na_2CO_3 lisamist.

Naatriumditionaat sadeneb peale mõningase koguse solvendi väljaaurutamist. Valmistatud kristallid lahustuvad hästi vees ja ei anna $BaCl_2$ lahusega sadet. Tahke aine kuumutamisel ja hoidmisel 130 °C juures täheldatakse 14,88% massi vähenemist. Saadud valge pulber lahustub vees ja ei anna $BaCl_2$ lahusega sadet. Kui aga saadud aine kristalle hoida mõned tunnid 300 °C juures, kaasneb sellega 41,34% massikadu. Saadud valge pulber lahustub vees ja annab $BaCl_2$ lahusega valge sademe.

c) Andke valmistatud kristallide koostis ja kirjutage kahe kuumutamisel toimuva protsessi tasakaalustatud võrrandid.

Valem:

Reaktsioonivõrrand (130 °C):

Reaktsioonivõrrand (300 °C):

Ditionaatioon on termodünaamilises mõttes üpris tugev redutseerija, samas ei reageeri ditionaatioon lahuses oksüdeerijatega toatemperatuuril. Samas 75 °C juures on võimalik seda oksüdeerida happelises lahuses. Kasutades oksüdeerijana broomi teostati katsete seeria kineetikast.

- d) Kirjutage tasakaalustatud võrrand broomi ja ditionaatiooni vahelise keemilise reaktsiooni kohta.

Katsete seerias määrati reaktsiooni algkiirus (v_0) 75 °C juures.

[Br ₂] ₀ (mmol/dm ³)	[Na ₂ S ₂ O ₆] ₀ (mol/dm ³)	[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) Määrake reaktsiooni järk Br₂, H⁺ ja S₂O₆²⁻ suhtes, leidke eksperimentaalne kiiruse avaldis ning arvutage kiiruskonstandi väärtus koos ühikuga.

Reaktsiooni järk

Br₂ suhtes:

H⁺ suhtes:

S₂O₆²⁻ suhtes:

Eksperimentaalne reaktsiooni kiiruse avaldis:

k:

Sarnastes katsetes kasutati 75 °C juures oksüdeerijana kloori, bromaatiooni, vesinikperoksiidi ja kromaatiooni. Vastavate protsesside kiiruse avaldised on analoogsed broomi korral saaduga. Kiiruskonstantide väärtused on $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2) ja $2,54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ja nende ühikud on ühesugused.

Katsed viidi läbi ka ilma oksüdeerijata happelises naatriumdionaadi lahuses. Jälgides reaktsiooni UV-spektrofotomeetriga, täheldati et 275 nm juures ilmus aeglaselt uus neeldumismaksimum. Ka vesiniksulfaatioon on selle reaktsiooni registreeritav saadus, kuid see ei neela valgust ülevalpool 200 nm.

- f) Kirjutage uut neeldumismaksimumi põhjustava põhilise osakese valem ja kirjutage oksüdeerija puudumisel toimuva keemilise reaktsiooni tasakaalustatud võrrand.

Osakese valem:

Reaktsioonivõrrand:

Sooritati katse jälgimaks neeldumismaksimumi kasvu 275 nm juures. Algkontsentratsioonid olid: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/dm}^3$, ja temperatuur oli 75 °C. Mõõdeti pseudo 1. järku reaktsiooni kineetiline kõver poolestusajaga 10 tundi ja 45 minutit.

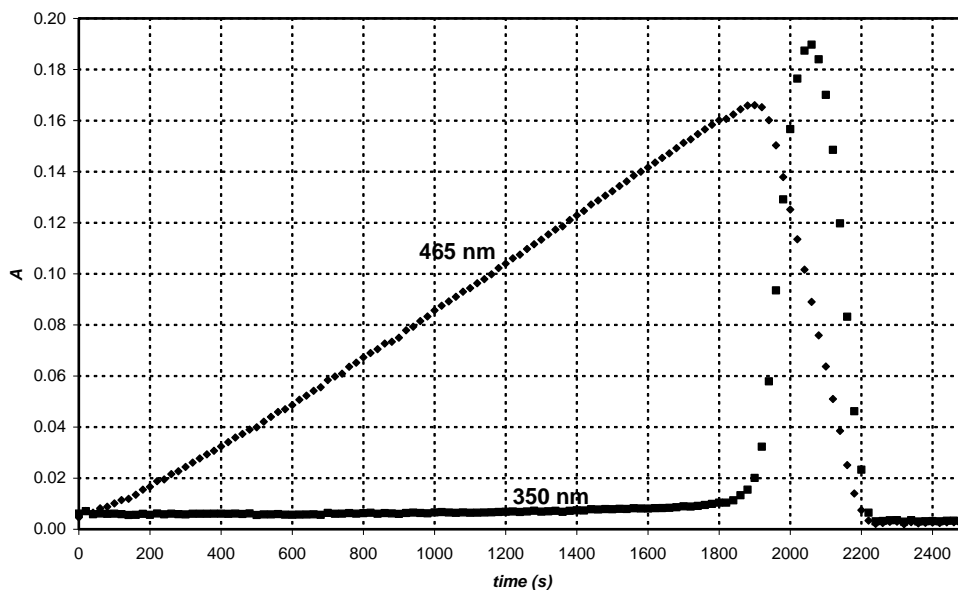
- g) Arvutage reaktsiooni tõeline kiiruskonstant.

k:

Pakkuge välja oksüdeerijate kasutamisel toimuvate reaktsioonide kiirust limiteeriva staadiumi tasakaalustatud reaktsioonivõrrand.

Kiirust limiteeriv staadium:

Perjodaatioonide (vesilahuses H_4IO_6^- kujul) kasutamisel ditionaatioonide oküdeerimiseks 75 °C juures saadi ühes katses kahel erineval lainepikkusel kaks kineetilist kõverat. Algkontsentratsioonid olid $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol/dm}^3$. I_2 neelab ainult 465 nm juures ja selle molaarne neeldumiskoefitsient on $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. I_3^- neelab ainult 350 nm juures ja selle molaarne neeldumiskoefitsient on $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Optilise tee pikkus oli 0,874 cm.



- h) Kirjutage tasakaalustatud võrrandid keemiliste reaktsioonide kohta, mille toimumist detekteeritakse neelduvuse kasvamise järgi 465 nm juures ja neelduvuse vähenemise järgi 465 nm juures.

Kasvamine:

Vähenemine:

Arvutage ajahetk, mil neeldumine 465 nm juures mõõdetud kineetilisel kõveral on maksimaalne.

t_{\max} :

Hinnake 465 nm juures mõõdetud kineetilise kõvera kasvuala tõusu ja kahanemise ala tõusu suhet.

Tõusude suhe:

Ülesanne 8 7% kõigist punktidest

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

Prl. Z oli taibukas tudeng, kelle uurimustöoks oli mõõta kõigi lantanoid(III) ionide komplekseerumist ligandidega. Ühel päeval mõõtis ta spektrofotomeetriga Ce(III) ja ühe eriti halvasti komplekseeruva ligandi UV-VIS neeldumist. Ta täheldas 12 tunnise katse lõpus väikeste mullide teket suletud raku seintele. Õigepea sai ta aru, et ligandi olemasolu pole mullide tekkimiseks hädavajalik ja jätkas seejärel katseid hapustatud CeCl_3 lahusega. Mullid ei tekkinud kunagi, kui ta hoidis lahust väljalülitatud spektrofotomeetris. Järgmiseks kasutas Prl. Z väikest kvartskolbi, millesse ta pani kloriidioonide suhtes selektiivse elektroodi ja võttis regulaarselt proove spektrofotomeetristeks mõõtmisteks. Ta kalibreeris kloriidioonide suhtes selektiivse elektroodi, kasutades kahte NaCl lahust ning sai järgmised tulemused:

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

- a) Lähtudes elektroodi potentsiaali mõõdetud väärtusest (E), kirjutage tundmatu proovi kloriidioonide kontsentratsiooni arvutamiseks vajalik valem.

[Cl⁻] =

Prl. Z määras ka molaarse neeldumiskoeffitsiendi Ce^{3+} jaoks ($\epsilon = 35,2 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 295 nm juures ning ettevaatuse mõttes ka Ce^{4+} jaoks ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

- b) Lähtudes CeCl_3 sisaldava lahuse neelduvuse lugemist 295 nm (A) juures, kirjutage Ce^{3+} kontsentratsiooni arvutamiseks vajalik valem (küveti optilise tee pikkus: 1,000 cm).

[Ce³⁺] =

Prl. Z valmistas lahuse, mis sisaldas 0,0100 mol/dm³ CeCl_3 ja 0,1050 mol/dm³ HCl, ning alustas katset lülitades kvartslambi sisse. HCl ei neela kiirgust 295 nm juures.

- c) Milline oli oodatud algne neelduvus ja elektroodi potentsiaal?

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

$E =$

Enne kvantitatiivseid katseid kogus Prl. Z tekkinud gaasi metüüloranži (hape-alus ja redoksindikaator) hoolikalt neutraliseeritud lahusesse. Kuigi ta nägi mullide läbimist lahusest, ei täheldanud ta ka ühe päeva möödudes lahuse värvuse muutust ega nõrgenemist.

- d) Kirjutage kahe gaasi valemid, mis koosnevad kiiritatud proovis olevatest elementidest ja mille olemasolu välistati selle katse tulemustega.

Kvantitatiivse katse käigus mõõtis ta regulaarselt neelduvust ja elektroodi potentiaali. Spektrofotomeetriliste mõõtmiste täpsus on $\pm 0,002$ ja potentsiaali mõõtmise täpsus on $\pm 0,3$ mV.

aeg (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) Hinnake Ce^{3+} , Cl^- ja H^+ ionide kontsentratsiooni muutumise keskmist kiirust.

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

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

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

Järgmisel päeval kasutas Prl. Z intensiivset monokromaatset valgusekiirt (254 nm) intensiivusega 0,0500 W. Ta juhtis selle kiirguse läbi 5 cm pikkuse kvartsfotoreaktori, mis oli täidetud samasuguse koostisega happelise CeCl_3 lahusega nagu varem. Ta mõõtis Ce^{3+} molaarse neeldumiskoeffitsiendi ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 254 nm juures.

- f) Milline osa kiirgusest protsentides neeldus selles katses?

Aparatuur võimaldas tal juhtida gaasi läbi veeauru jälgi eemaldava kuivatuspadruni suletud kambri, mille ruumala oli 68 cm^3 . Kamber sisaldas suure täpsusega manomeetrit ja sütikut. Ta täitis kambri esmalt kuiva argooniga rõhul 102165 Pa ja lülitas lambi sisse. 18,00 tunni jooksul tõusis rõhk 114075 Pa-ni. Aparatuuri temperatuuri oli $22 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nimi:

Kood: EST-__

g) Arvutage kambrisse kogutud uuritava gaasi hulk.

n_{gaas} :

Sel hetkel lülitas Prl. Z kiirguse välja ja vajutas sütiku nuppu. Peale kambri jahtumist esialgse temperatuurini oli lõpprõhk 104740 Pa.

Kirjutage kiiritamise käigus tekkinud ja kogutud gaasi(de) valem(id) ning toimunud keemilise reaktsiooni tasakaalustatud võrrand.

Gaas(id):

Reaktsioonivõrrand:

h) Milline võiks olla lõpprõhk kambris, kui kambrit oleks täidetud 24 tunni jooksul enne süütamist?

$p =$

i) Arvutage Ce(III) lahuses toimunud protsessi kvantsaagis?

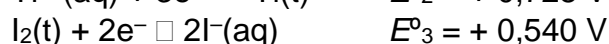
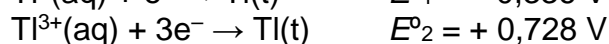
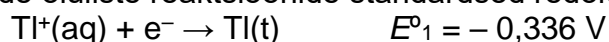
Kvantsaagis:

Ülesanne 9 6% kõigist punktidest

9a	9b	9c	9d	Ülesanne 9
12	21	15	9	57

Tallium esineb kahes oksüdatsiooniastmes: Tl^+ ja Tl^{3+} . Jodiidioonid võivad vesilahustes joodiga kombineerudes moodustada trijodiidione (I_3^-).

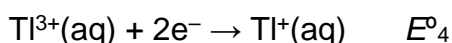
Mõnede oluliste reaktsioonide standardsed redokspotentsiaalid on:



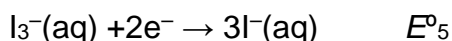
Reaktsiooni $I_2(t) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$ tasakaalukonstant on: $K_1 = 0,459$.

Kasutage kogu ülesande lahendamisel $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

a) Arvutage järgmiste reaktsioonide redokspotentsiaalid:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Kirjutage kõigi teoreetiliselt võimalike neutraalsete ühendite summaarsed valemid, mis sisaldavad ühte talliumiooni ning aniooni(de)na vastavat arvu jodiid- ja/või trijodiidiooni(e).

Loetelus on summaarne valem, mis võib kuuluda kahele erinevale ühendile. Milline see on?

Otsustage standardsete redokspotentsiaalide põhjal, milline kahest ülalmainitud isomeerist on standardtingimustes stabiilne? Kirjutage talliumjodiidi teise isomeeri isomerisatsiooni reaktsiooni võrrand.

Stabiilsem:

Isomerisatsiooni reaktsiooni võrrand:

Kompleksimoodustumine võib seda tasakaalu nihutada. Selle reaktsiooni $Tl^{3+} + 4I^{-} \rightarrow TlI_4^{-}$ summaarne kompleksimoodustumise konstant on $\beta_4 = 10^{35,7}$.

c) Kirjutage stabiilsema talliumjodiidi isomeeri lahuse töötlemisel KI liiaga toimuva reaktsiooni võrrand. Arvutage selle reaktsiooni tasakaalukonstant.

Reaktsioonivõrrand:

K_2 :

Kui stabiilsema isomeeri lahust töödelda tugeva alusega, siis sadeneb must aine. Kui eemaldada sademest vesi, sisaldab järelejäänud aine 89,5% talliumi (massi järgi).

d) Kirjutage selle ühendi summaarne valem. Esitage oma arvutused. Kirjutage selle tekkereaktsiooni tasakaalustatud võrrand.

Nimi:

Kood: EST-__

Valem:

Reaktsioonivõrrand: