

Finalerunde – Kjemiolympiaden 2002

Blindern 19. april 2002

Kl. 09.00-12.00

Oppgavesettet består av 7 sider inkludert formel- og tabellark.

Oppgave 1 (10%)

I hele denne oppgaven ser vi bort fra overspenning og mulig beskyttende oksidbelegg på metalloverflater.

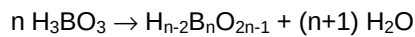
- Skisser en elektrokjemisk celle der den ene elektroden er en Standard hydrogen-elektrode og den andre består av en blyplate som står i en løsning der $[\text{Pb}^{2+}] = 1\text{M}$. Markér på figuren hvilken retning elektroner og ioner beveger seg, skriv reaksjonsligninger for det som foregår ved elektrodene, og for totalreaksjonen i cellen.
- Finn celledspenningen og likevektskonstanten K for totalreaksjonen.
- Blir det noen forandring i cellereaksjonen hvis vi reduserer $[\text{H}^+]$ konsentrasjonen i hydrogenelektroden til 10^{-4}M ?
- Til cellen i a) setter vi så mye natriumsulfat at sulfationekonsentrasjonen blir 1M (vi ser bort fra volumforandringer). Hva vil skje i cellen nå?
- Er det mulig å endre pH ved hydrogenelektroden i cellen i c) slik at det ikke går noen strøm i cellen, og hva blir pH i så tilfelle?

Oppgave 2 (15%)

Bor finnes i naturen alltid bundet til oksygen, vesentlig som *borsyre*, H_3BO_3 [ofte skrevet $\text{B}(\text{OH})_3$] i ulike mineraler.

- Hvilken geometri finner vi rundt sentralatomet i borsyre? Vis ved hjelp av en skisse av molekylet.

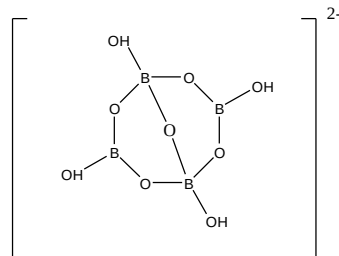
En gruppe av *borat-ioner* kan tenkes avledet av poly-borsyre ved vannavspalting etter følgende skjema



De frie syrer $\text{H}_{n-2}\text{B}_n\text{O}_{2n-1}$ finnes ikke, men de tilsvarende anioner $\text{B}_n\text{O}_{2n-1}$ med ladning lik $(2-n)$ finnes i ulike hydratiserte salter.

- b) Skriv kjemisk formel for *boraks* ($n = 4$) i henhold til dette skjema når du får vite at det er et natriumsalt med 10 krystallvann.

Nærmere studier av krystallstrukturen til boraks viser at den korrekte formel er $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, hvor *tetraboratanionet* har strukturen



- c) Tegn av figuren og sett ring rundt de atomer som bærer størsteparten av den negative ladningen til anionet.

Borsyre er en Lewis syre (elektronparakseptor) som kan danne et kompleks med Lewis basen (elektronpardonor) H_2O .

- d) Skisser strukturen til komplekset mellom borsyre og vann, og angi hvilken geometri vi finner rundt sentralatomet.

Dette komplekset vil raskt protolysere videre som en Brønsted syre.

- e) Skriv likning for reaksjonen mellom dette komplekset og vann.

Den enkle forbindelsen BH_3 finnes ikke, men det gjør derimot BX_3 hvor X er halogenid (F, Cl, Br eller I).

- f) Rangér de fire borhalogenidene BF_3 , BCl_3 , BBr_3 og BI_3 etter økende kokepunkt.
- g) Særlig BF_3 og BCl_3 reagerer med NH_3 under dannelse av en addisjonsforbindelse. Tegn struktur til dette produktet (velg enten BF_3 og BCl_3 som eksempel).

Oppgave 3 (10%)

0.85g AgNO_3 (s) løses i vann til et totalvolum på 500 cm^3 . En løsning med 500 cm^3 NH_3 (aq) med startkonsentrasjon $c_0(\text{NH}_3) = 2.0 \text{ M}$ er ferdig laget.

a) Beregn konsentrasjonen av Ag^+ .

De to løsningene blandes og det dannes sølv-aminokomplekser, hvorav formen $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ dominerer. Dette komplekset har en dissosiasjonskonstant (K_D) på $5,9 \cdot 10^{-8} \text{ M}^2$ (dissosiasjonskonstant er det samme som likevektskonstant for reaksjonen $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$).

I de følgende delspørsmål skal alle tilnærminger begrunnes.

b) Beregn konsentrasjonen av fritt Ag^+ ved likevekt.

Dannelseskonstanten K_F ($K_F = 1 / K_D$) til komplekset $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ er $1,8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$.

c) Beregn likevektskoncentrasjonen av $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ fra resultatet i b)

d) Beregn likevektskonstanten for reaksjonen $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Oppgave 4 (15%)

Følgende skjema viser en syntesevei for produksjon av aminobenzosyre $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ fra eten. Aktuelle betingelser med katalysatorer/reagenser er indikert over hver reaksjonspil. I trinnet mellom **E** og **F** benyttes en blanding av salpetersyre og svovelsyre. I denne blandingen vil det bl.a. dannes et kation NO_2^+ og det dannes bare ett hovedprodukt **F**. I tillegg får du vite at molekylformelen til **B** er C_6H_6 .



Gi struktur på alle forbindelser **A** – **G**.

Oppgave 5 (10%)

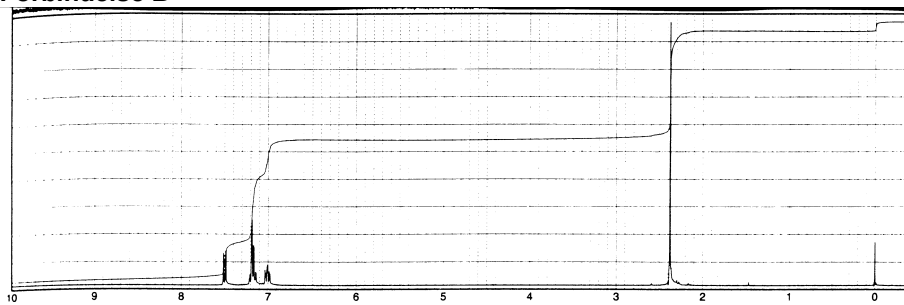
En ukjent organisk forbindelse **A** ble analysert på følgende måte :

- Forbrenning av 2,446g av **A** ga 8,173g CO₂ og 1,912g H₂O.
- Molekylmassen til **A** ble funnet å ligge i området 90 – 100.
- **A** reagerer med brom i nærvær av FeBr₃ og det dannes to forbindelser **B** og **C**.

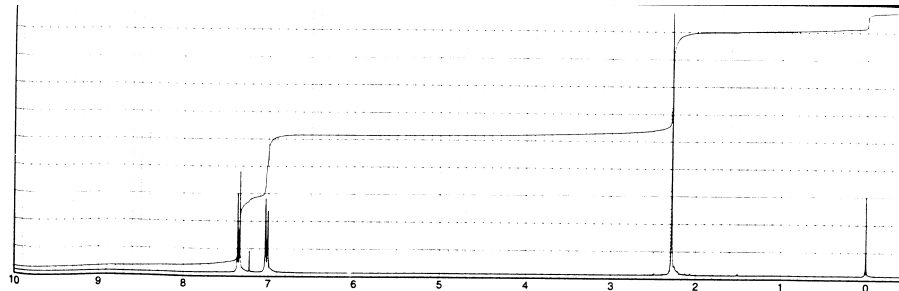
Analyse av **B** og **C** :

- Begge gir MS-spekter med to M⁺-topper (m/z = 170 og 172) av omtrent samme intensitet.
- NMR-spektrene er vist nedenfor

Forbindelse B



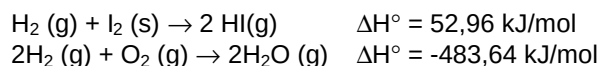
Forbindelse C



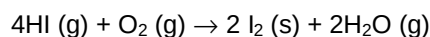
- Skriv navn og strukturformel for forbindelsene **A**, **B** og **C**.
- Gi en kort forklaring på mønsteret i NMR-spektrene (område 6 – 8 ppm) for forbindelsene **B** og **C**.

Oppgave 6 (15%)

a) Gitt følgende data :

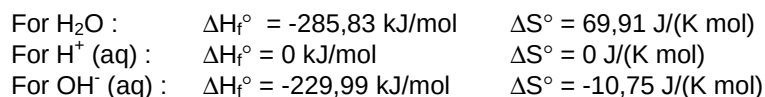


Beregn ΔH° for reaksjonen



b) Ved temperatur $T=1500\text{K}$ og gasstrykkene $p(\text{I}_2) = p(\text{I}) = 10$ atmosfærer er ikke prosessen $\text{I}_2 (\text{g}) \rightarrow 2\text{I} (\text{g})$ spontan. Endres derimot begge gasstrykkene til 0,1 atmosfærer får vi en spontan reaksjon. Forklar hvorfor.

c) Gitt følgende data :



Anta at ΔH_f° og ΔS° er konstant i det temperaturintervall vi ser på her. Beregn pH i rent vann ved $100^\circ\text{C} = 373\text{K}$.

Oppgave 7 (10%)

- a) Hvor mange karboksylsyrer finnes det med bruttoformel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ (Ta **ikke** med optiske isomerer). Tegn strukturformler.
- b) Rangér molekylene i a) etter avtagende syrestyrke i vandig miljø.
- c) Hvor mange av strukturisomerene med formel $\text{C}_4\text{H}_8\text{F}-\text{COOH}$ kan opptre som optiske isomerer? Tegn disse (Du behøver **ikke** tegne begge stereoisomerene, bare angi hvilket C-atom som er kiralt i hvert tilfelle). Angi også den sterkeste og den svakeste syren blant disse.
- d) Hvilken organisk forbindelse dannes når en karboksylsyre reagerer med en alkohol under sure betingelser ?
- e) Hvis ^{18}O -isotop-merket 1-propanol reagerer med etansyre (sur løsning), hvor vil da det merkede oksygenatomet befinne seg i produktet?

Oppgave 8 (15%)

Reaksjonen $2 \text{ICl (g)} + \text{H}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{I}_2 \text{(g)} + 2\text{HCl (g)}$ ble utført ved tre ulike startbetingelser som vist i tabellen under (Temperaturen var 373K).

- Skriv ned det generelle uttrykket for hastighetsloven for denne reaksjonen.
- Bestem reaksjonens orden med hensyn på de ulike reaktanter.
- Finn hastighetskonstanten k .
- Finn hastighetskonstanten k_{500} for samme reaksjon ved 500K.
Aktiveringsenergien $E_a = 20 \text{ kJ/mol}$

Startkonsentrasjon (mM)		Dannelse av I_2 (mol / L s)
ICl	H ₂	
1,5	1,5	$3,7 \cdot 10^{-7}$
2,3	1,5	$5,7 \cdot 10^{-7}$
2,3	3,7	$14,0 \cdot 10^{-7}$

- Utleid hastighetsloven for reaksjon mellom karbonmonoksid og klor for dannelse av fosgen (COCl_2) fra følgende mekanisme :

- $\text{Cl}_2 \text{(g)} \rightarrow 2\text{Cl (g)}$ (rask reaksjon)
- $\text{Cl (g)} + \text{CO (g)} \rightarrow \text{COCl (g)}$ (rask reaksjon)
- $\text{COCl (g)} + \text{Cl}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{COCl}_2 \text{(g)} + \text{Cl (g)}$ (langsom reaksjon)

- Hvilke påstander er korrekte og hvilke er ukorrekte :

- En katalysator øker utbyttet av en reaksjon
- En katalysator endrer hastighetskonstanten for en reaksjon
- En katalysator endrer likevektskonstanten for en reaksjon
- En katalysator forbrukes delvis under reaksjonen og må erstattes
- En katalysator inngår i nettolikningen for reaksjonen

Tabellverdier og formler

Konstanter	Faradays konstant : 96485 C mol^{-1} Gasskonstanten : $8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	
Standardpotensialer	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb(s)}$ $2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2 \text{ (g)}$	-0,13V 0 V (definisjon)
Løselighetsprodukt	PbSO_4	$K_{\text{sp}} = 1,6 \times 10^{-8}$
Atomvekt sølv	$M_{\text{Ag}} = 107,9 \text{ g/mol}$	
Arrhenius likning	$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}}$	
Nernst likning	$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$	
Termodynamiske sammenhenger	$\Delta H^{\circ} = \Delta U + \Delta(pV)$ $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$ $\Delta G^{\circ} = -n F E^{\circ}$ $\Delta G^{\circ} = -R T \ln K$	
Definisjon av entropi	$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$	
Ideel gasslov	$p V = n R T$	