

Fasit til finalerunde – Kjemiolympiaden 2002

Blindern 19. april 2002

Oppgave 1 (10%)

- a) Elektroner beveger seg fra blystaven mot hydrogenelektroden. Blyionene beveger seg via saltbroen til hydrogenelektroden.

Anode (oksidasjon) : $\text{Pb (s)} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$

Katode (reduksjon) : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{ (g)}$

Totalreaksjon : $\text{Pb (s)} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{ (g)}$

- b) $E^\circ = 0.13\text{V}$ $\Delta G^\circ = -n F E^\circ = -2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times 0.13 \text{ V} = -25.1 \text{ kJ/mol}$

$$K = \exp (-\Delta G^\circ / RT) =$$

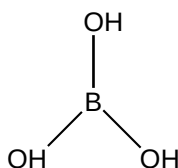
$$\exp (25.1 \text{ kJ mol}^{-1} / 8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 298\text{K}) =$$

$$\exp (10.12) = 2.5 \cdot 10^4$$

- c) Ja, likevekten (totalreaksjonen) forskyves mot venstre [ergo må K bli mindre og dette tilsvarer en lavere celledspenning]
- d) Sulfat vil binde bly og felles som PbSO_4 . Ergo blir blykonsentrasjonen redusert. Dette er motstt situasjonen i del c) så nå vil likevekten forskyves mot høyre og celledspenningen øker. [Den nye konsentrasjonen av bly kan vi finne fra løselighetsproduktet].
- e) Ja. Ingen strøm i cellen betyr at celledspenningen er null. Fra nernstlikningen kan vi regne ut hva hydrogenionekonsentrasjonen må være for at spenningen skal være 0 volt (setter inn $E = 0$ volt, $E^\circ = 0.13\text{V}$, $n = 2$ og reaksjonskvotienten $Q = [\text{Pb}^{2+}] / [\text{H}^+]^2$ hvor $[\text{Pb}^{2+}] = 1\text{M}$ og $[\text{H}^+]$ er den ukjente). $0\text{V} = 0.13\text{V} - (RT/nF) \ln (1/x^2)$. Svaret blir $[\text{H}^+] = 6.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, og dette tilsvarer $\text{pH} = 2.2$

Oppgave 2 (15%)

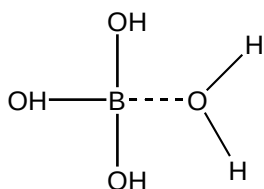
- a) Plan trigonal geometri



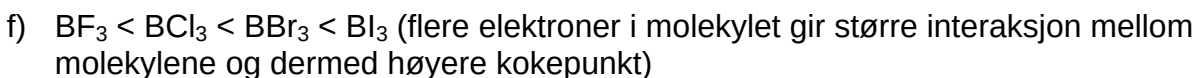
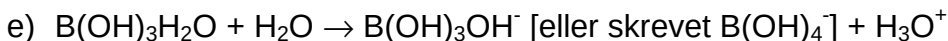
- b) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

- c) Oksygenatomene er elektronegative, mens B og H er lite elektronegative. Det er rimelig å anta at den negative ladningen er fordelt mellom de ulike oksygenatomene.

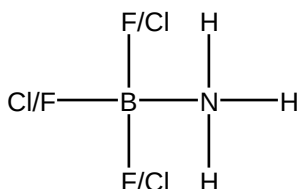
d)



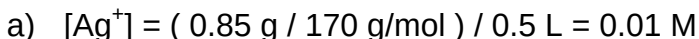
Geometrien rundt B-atomet er nå tetragonal



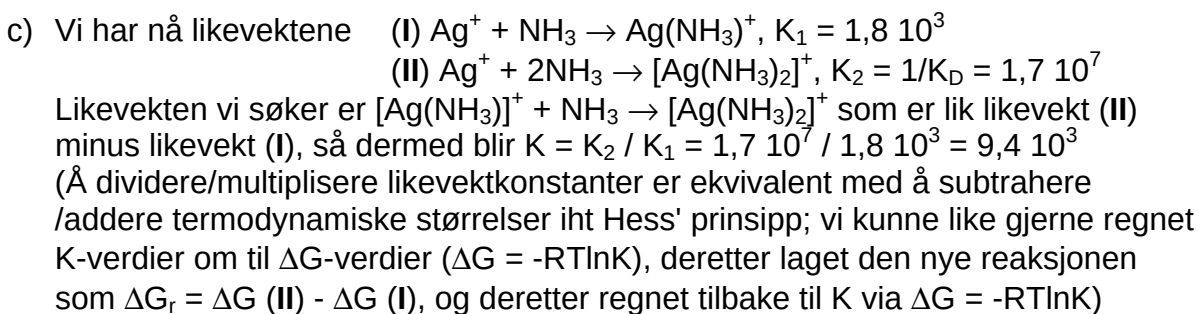
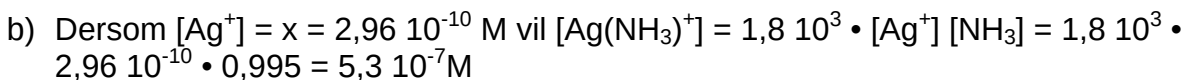
g)



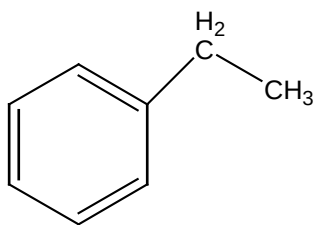
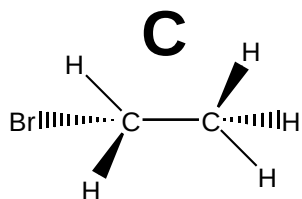
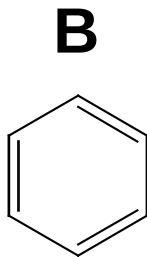
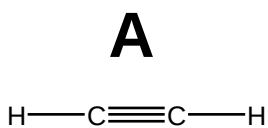
Oppgave 3 (10%)



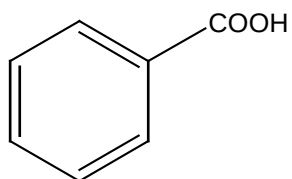
Konsentrasjon av de to spesier etter blanding og før reaksjon er $[\text{Ag}^+] = 0.005 \text{ M}$ og $[\text{NH}_3] = 1 \text{ M}$. Vi tenker først at alt sølv danner kompleks, dermed er $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.005 \text{ M}$ (sølv er begrensende faktor). Fritt ammoniakk er nå 0.995 M . Men likevekten vil gå litt over mot dissosiasjon, ergo får vi følgende likning for dissosiasjonskonstanten (x = mengde fritt sølv som løses igjen): $x \cdot (0.995 + 2x) / (0.005 - x) = 5.9 \cdot 10^{-8}$. Antar vi at $x \ll 0.995$ kan dette forenkles til $0.995x / (0.005 - x) = 5.9 \cdot 10^{-8}$ som gir $[\text{Ag}^+] = x = 2.96 \cdot 10^{-10} \text{ M}$



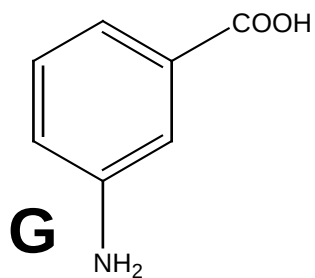
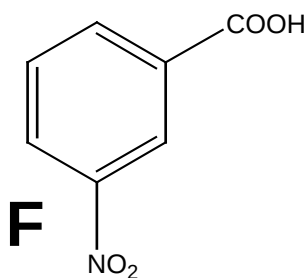
Oppgave 4 (15%)



D



E

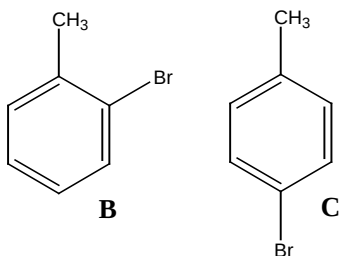


Molekylformel C_6H_6 er sannsynligvis benzen. Dermed blir resten som vist over. Reaksjonen $B + C \rightarrow D$ er Friedel-Craft alkylering med $AlCl_3$ som katalyastor. Deretter følger oksidasjon til karboksylsyre, addisjon av nitrogruppe (elektrofil aromatisk substitusjon) og til slutt reduksjon til amin. Ett hovedprodukt **F** betyr meta-substitusjon på benzosyren.

Oppgave 5 (10%)

Fra forbrenningsanalysen ser vi at antall mol C er $8,173/44 = 0,186$ og antall mol H er $2 \times 1,912/18 = 0,212$. Molforholdet C:H i forbindelsen er dermed 0,877. Altså er empirisk formel $C_{0,877}H$ eller C_7H_8 . (Molekylvekt er 92 g/mol).

Splitting av MS topp med to like molekylmasser viser at molekylene B og C hver inneholder ett Br-atom. Antall dobbeltbindingsekvivalenter i molekyl A er $(7 \times 2 + 2 - 8) / 2 = 4$. Det er sannsynlig at det dreier seg om en aromatisk forbindelse med en sidekjede (bl.a. er det mange topper i NMR-spekteret ved ca. 6-8 ppm som er typisk for H-atomer på benzenringer). Eneste mulige formel for **A** blir $C_6H_5-CH_3$. En metylgruppe på benzen er såkalt orto- og paradirigerende, dvs at substitusjonsforbindelsene **B** og **C** er henholdsvis:



Forbindelse **B** er usymmetrisk, noe som gir fire signaler i NMR-spektrum i området 7-8ppm. Forbindelse **C** har bare to signaler med dobbel intensitet i det samme området. Begge har singlett-signal for metylgruppens protoner.

Oppgave 6 (15%)

a) $\Delta H^\circ = -2(52,96) - 483,64 = -589,56 \text{ kJ/mol}$

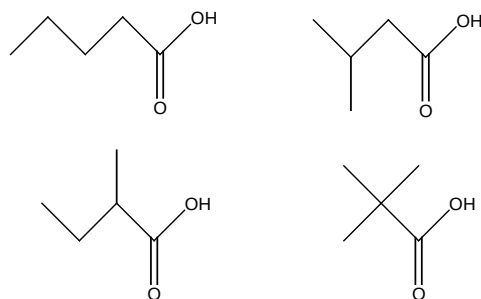
b) Likevektsuttrykket er $p(I)^2 / p(I_2)$. $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln (p(I)^2 / p(I_2))$. Ved 1500K er $\Delta G > 0$ siden reaksjonen ikke er spontan. Når trykkene senkes, vil brøken $p(I)^2 / p(I_2)$ endres fra $10^2/10 = 10$ til $0,1^2/0,1 = 0,1$. Dermed vil leddet $RT \ln (p(I)^2 / p(I_2))$ gå fra et positivt tall til et negativt tall og man kan forstå at ΔG kan bli negativ og reaksjonen spontan.

c) pH i rent vann er definert som $-\log(\sqrt{K_w})$ hvor K_w er likvektkonstanten for autoprotolyse av vann: $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$. Strategi: Finne K_w ved den nye temperaturen. Fra sammenhengen $\Delta G = -RT \ln K_w$ kan vi finne K_w hvis vi kjenner ΔG ved aktuell temperatur.

For likningen $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ får vi $\Delta H_r = -229,99 + 285,83 = 55,84 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_r = -10,75 - 69,91 = -80,66 \text{ J / (K mol)}$, og da blir $\Delta G = 55,84 \text{ kJ/mol} - 373K \times (-80,66 \text{ J/Kmol}) = 85,9 \text{ kJ/mol}$. Dette gir $K_w = \exp(-\Delta G/RT) = 9,29 \cdot 10^{-13}$ og tilsvarende pH = 6.

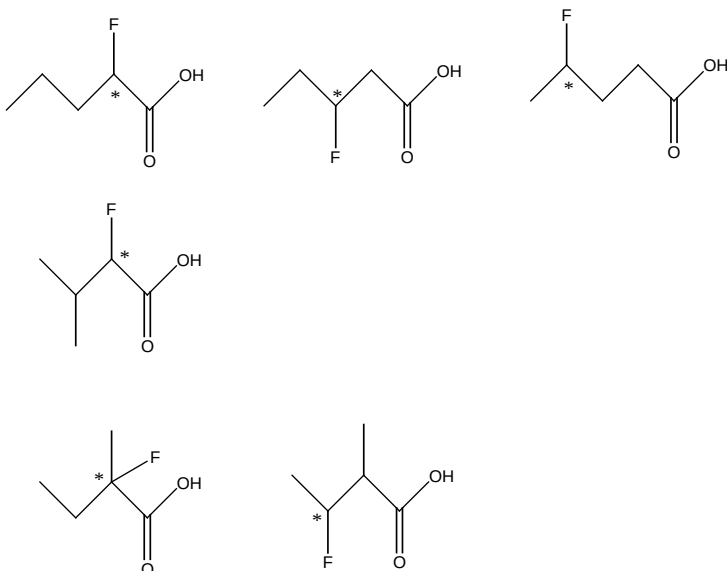
Oppgave 7 (10%)

a)



b) Jo flere alkylsubstituenten nære syregruppen, desto mindre sur blir syren fordi alkylgrupper har en destabiliserende effekt på den negative syregruppen. Syrene over er dermed tegnet med den mest sure, lineære syren først og den minst sure, og mest forgrenede syren til slutt.

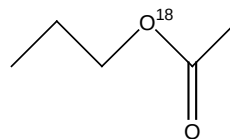
c)



Mest sur er den lineære som har fluor nærmest syregruppen (øverst til venstre), minst sur er den mest forgrenede med fluor lengst unna (nederst til høyre)

d) Ester

e) OH-gruppen i alkoholen inngår som følger:



Oppgave 8 (15%)

- a) $r = k [\text{ICl}]^x [\text{H}_2]^y$
- b) Innsetting av tall fra tabellen gir 3 likninger som løses og gir $x = 1$, $y = 1$.
- c) Innsetting av et sett data fra tabellen (for eksempel datasett nr. 1) i likningen $r = k [\text{ICl}]^1 [\text{H}_2]^1$ gir $k = 3,7 \cdot 10^{-7} \text{ Ms}^{-1} / (0,0015\text{M})^2 = 0,16 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
- d) Ved å bruke Arrhenius' likning for de to temperaturene får vi $\ln(k_1/k_2) = (E_a/R) (1/T_2 - 1/T_1)$ som innsatt gir $\ln(0,16/k_{500}) = (20000/8,315) (1/500 - 1/373) = -1,638$, dvs $k_{500} = 0,82$
- e) Likevektsuttrykk for de raske likevektene: $k_1 = [\text{Cl}]^2 / [\text{Cl}_2]$, $k_2 = [\text{COCl}] / ([\text{Cl}][\text{CO}])$. Innsetting i den elementære hastighetslikningen for det langsomme (og hastighetsbegrensende) trinnet gir $r = k_3 [\text{Cl}_2] [\text{COCl}]$ og innsetting fra de to andre uttrykkene gir tilslutt $r = k [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}]$
- f) 1. Ikke korrekt
2. Korrekt
3. Ikke korrekt
4. Ikke korrekt
5. Ikke korrekt