

Finalerunde – Kjemiolympiaden 2003

Blindern 4. april 2003

Kl. 09.00-12.00

Oppgavesettet består av **10** sider inkludert formel- og tabellark.

Oppgave 1

a) Fullfør og balanser følgende halvreaksjoner. I hvert tilfelle, indiker om halvreaksjonen er en reduksjon eller oksidasjon.

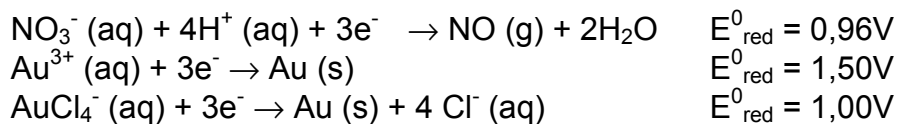
- | | | |
|----|---|---------------------------|
| 1) | $\text{Mo}^{3+} (\text{aq}) \rightarrow \text{Mo} (\text{s})$ | |
| 2) | $\text{H}_2\text{SO}_3 (\text{aq}) \rightarrow \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$ | [antatt sur løsning] |
| 3) | $\text{Mn}^{2+} (\text{aq}) \rightarrow \text{MnO}_2 (\text{s})$ | [antatt basisk løsning] |
| 4) | $\text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{s}) \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} (\text{aq})$ | [antatt basisk løsning] |

b) Hvilke av følgende metaller kan ikke løses opp i 1M saltsyre? Skriv balanserte total-likninger for de metallene som vil løses i 1M saltsyre.

- | | | | |
|---------|---------|-----------|---------|
| 1) Sink | 2) Sølv | 3) Kobber | 4) Jern |
|---------|---------|-----------|---------|

c) De av metallene over som ikke ble løst i saltsyre kan løses opp i 1M salpetersyre, HNO_3 . Skriv balanserte total-likninger under antagelse at det dannes $\text{NO} (\text{g})$.

For å løse opp gull trengs en blanding av konsentrert saltsyre og konsentrert salpetersyre. Denne blandingen kalles kongevann. Salpetersyren virker oksiderende mens saltsyren bidrar med kloridioner til kompleksdannelse. Følgende reduksjonspotensialer er relevante:



d) Skriv balansert reaksjonslikning for en eventuell reaksjon mellom gull og salpetersyre, antatt at det dannes $\text{Au}^{3+} (\text{aq})$ og $\text{NO} (\text{g})$.

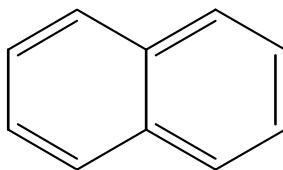
e) Beregn standard cellespenning. Er reaksjonen spontan ved standard betingelser?

f) Skriv balansert reaksjonslikning for en eventuell reaksjon mellom gull og kongevann, antatt at det dannes $\text{AuCl}_4^- (\text{aq})$ og $\text{NO} (\text{g})$.

g) Beregn standard cellespenning. Forklar hvorfor denne reaksjonen kan være spontan hvis man bruker konsentrerte syrer.

Oppgave 2

Monosulfonering av naftalen (**N**) gir en blanding av to ulike produkter **A** og **B**. (sulfonering betyr at et H atom byttes ut med gruppen $-\text{SO}_3\text{H}$)

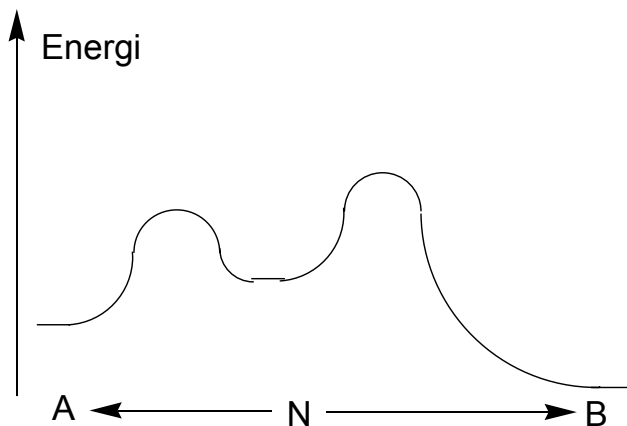


Naftalen (**N**)

a) Tegn strukturene til de to produktene.

Diagrammet under viser fri energi (ΔG°) for utgangsstoffet naftalen og de to produktene.

- b) Hvilket av de to produktene **A** eller **B** er termodynamisk mest stabilt ?
- c) Anta at de to reaksjonsveiene har samme frekvensfaktor A i Arrhenius likning. Hvilken reaksjon er raskest, $\text{N} \rightarrow \text{A}$ eller $\text{N} \rightarrow \text{B}$? Hvorfor ?
- d) Hvis reaksjonen skjer ved 80 grader er hovedproduktet **A**, mens hvis temperaturen økes til 180 grader dannes hovedsaklig **B**. Hvordan forklarer man denne observasjonen ?

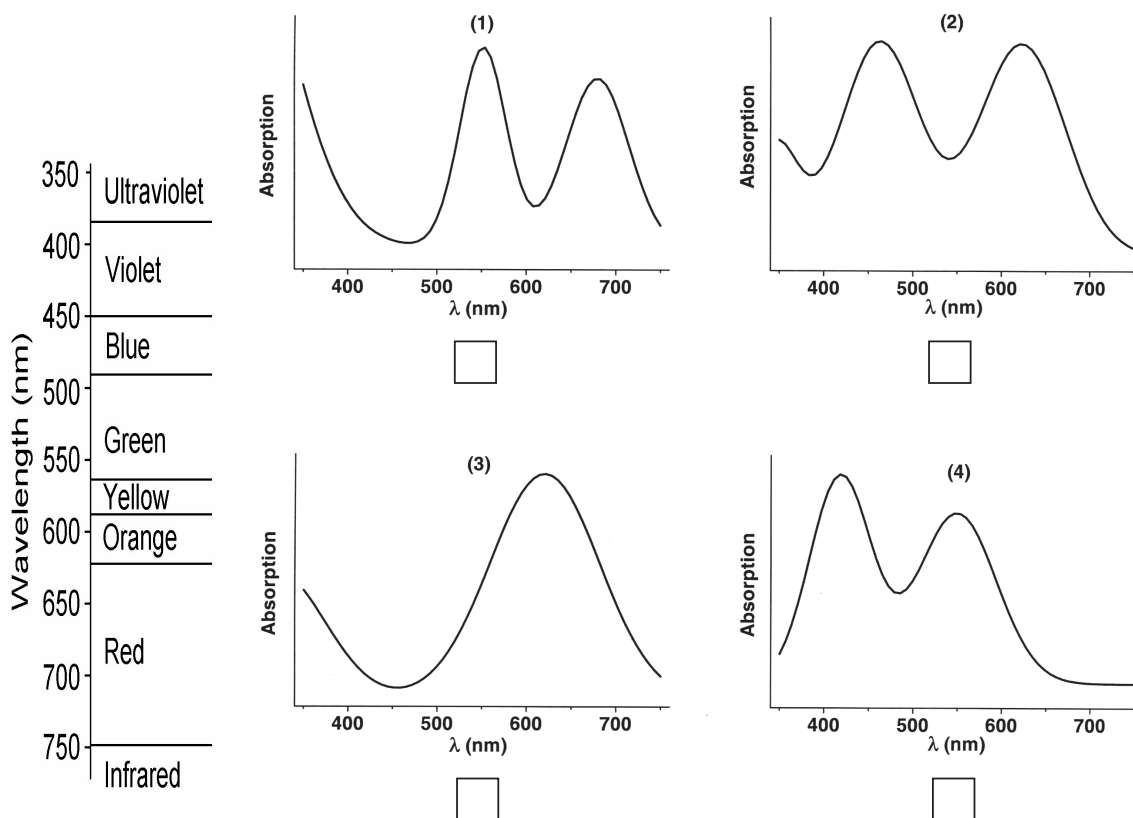


- e) Det finnes totalt tre ulike resonansformer for naftalen. Tegn disse og bruk disse til å forklare hvorfor ikke alle C-C bindingene i molekylet er like lange (slik de er i for eksempel benzen)

Oppgave 3

Rubinkrystaller har en dyprød farge og er velkjente smykkesten. Rubinenes røde farge skyldes absorpsjon av lys. Rubiner er røde fordi Cr^{3+} -ioner er bygget inn i ellers fargeløse aluminiumoksid (Al_2O_3) krystaller, og absorpsjon av lys skyldes elektroniske overganger mellom $3d$ -orbitaler med lav og høy energi.

- a) Hvilket av de fire absorpsjonsspektrene 1 - 4 nedenfor tilhører rubin? Til venstre er en oversikt over bølgelengdene i det synlige spektrum.

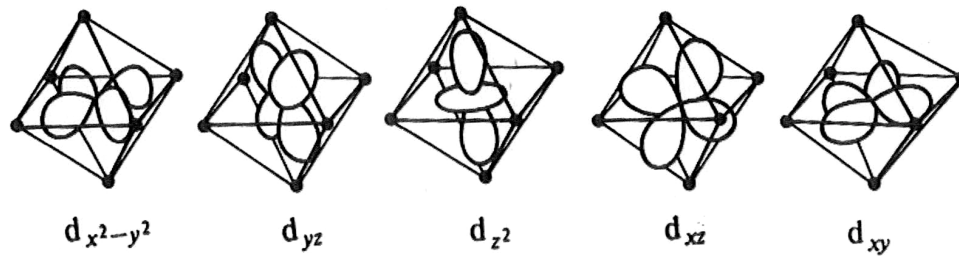


- b) Hvor mange d-elektroner er det i Cr^{3+} ionet ?

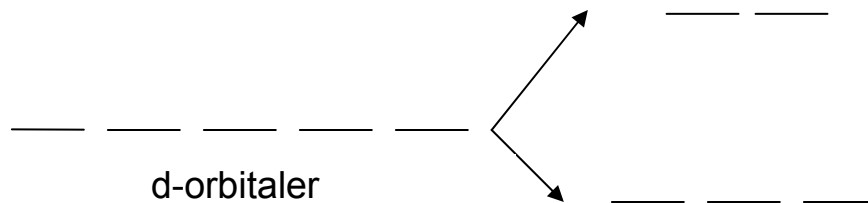
I rubiner er Cr^{3+} -ionene bundet (koordinert) i et oktaeder med 6 oksidioner. Fasongen og betegnelsen til de fem $3d$ -orbitalene er vist nedenfor. Et orbitalenergi-diagram over de fem d -orbitalene viser oppsplitting i en gruppe på tre orbitaler med lav energi og en gruppe på to orbitaler med høyere energi i oktaedriske komplekser.

- c) Hvilke av de fem orbitalene har høy energi og hvilke har lav energi ?
- d) Tegn av orbitalenergi-diagrammet og vis fordeling og spinntilstand til alle d -elektronene i Cr^{3+} ionet.

Form på d-orbitaler:

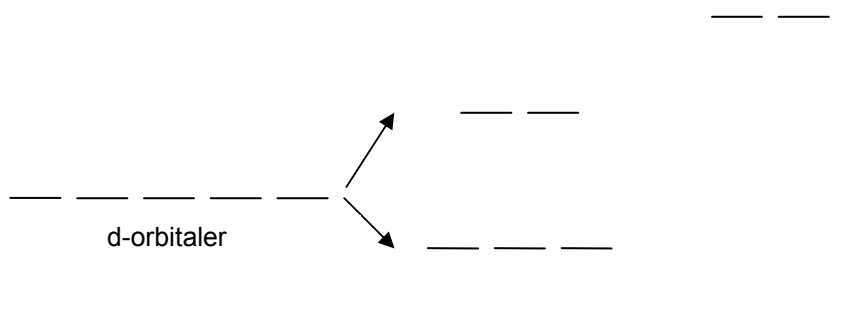


Orbitalenergi-diagram for d-orbitaler med splitting i oktaedrisk geometri :



Diagrammet nedenfor viser d-orbitalsplitting for oktaedriske kompleks med både svak og sterk krystallfeltsplitting. Målinger på krystaller av kompleksene $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ og CoF_6^{3-} viser at cyanidkomplekset er diamagnetisk mens fluorid-komplekset danner krystaller som er paramagnetiske.

- e) Hvor mange d-elektroner har kobolt-atomet i de to kompleksene $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ og CoF_6^{3-} ?
- f) Tegn inn elektronfordelingen i kompleksene $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ og CoF_6^{3-} i et orbitaldiagram og forklar forskjell i magnetiske egenskaper mellom de to kompleksene.

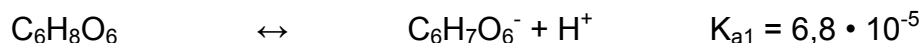


Oppgave 4

a) I de følgende punktene blandes like volum av væske **A** og **B**. Hvilket av svaralternativene gir en korrekt beskrivelse av resultatet ?

- 1) **A** = 0,100M eddiksyre, **B** = 0,0500M NaOH
 - a. Løsningen er en svak syre
 - b. Løsningen er en sterk base
 - c. Løsningen er en buffer
- 2) **A** = 0,100M eddiksyre, **B** = 0,1500M NaOH
 - a. Løsningen er en svak base
 - b. Løsningen er en sterk base
 - c. Løsningen er en buffer
- 3) **A** = 0,100M eddiksyre, **B** = 0,100M NaOH
 - a. Løsningen er en svak base
 - b. Løsningen er en sterk base
 - c. Løsningen er en buffer

b) Askorbinsyre (C-vitamin, $C_6H_8O_6$) er en toprotisk svak syre med følgende syrekonstant for første protolysetrinn :



Vi skal bare betrakte første protolysetrinn, du kan derfor se bort fra det andre trinnet og behandle syren som en vanlig svak enprotisk syre.

50,00 cm³ 0,100M askorbinsyre titreres mot 0,200M NaOH. Hvilket svar-alternativ er korrekt i hver deloppgave ?

- 1) pH i askorbinsyreløsningen før titreringen er
 - a. 7,00
 - b. 2,58
 - c. 4,17
 - d. 1,00
- 2) Volum NaOH nødvendig for å nå første ekvivalenspunktet er
 - a. 100,00 cm³
 - b. 75,00 cm³
 - c. 50,00 cm³
 - d. 25,00 cm³
- 3) pH i løsningen etter å ha tilsatt 12,5 cm³ NaOH er
 - a. 4,17
 - b. 2,58
 - c. 7,00
 - d. 4,58
- 4) pH ved ekvivalenspunktet er
 - a. 7,00
 - b. 8,50
 - c. 8,43
 - d. 8,58
- 5) Hvilken indikator er best å bruke i titreringen
 - a. Bromtymolblått
 - b. Fenolrødt
 - c. Fenolftalein
 - d. Alizarin gul

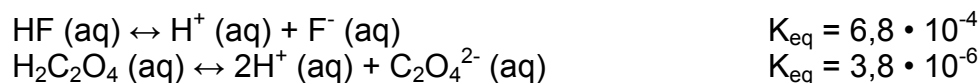
Oppgave 5

- a) Vi har en løsning som blant annet inneholder jern(II)sulfat, og vi skal gjøre et forsøk som vil bli forstyrret av jernionene. Derfor skal det tilsettes cyanidioner, slik at konsentrasjonen av Fe^{2+} reduseres ved kompleksdannelse. Komplekset dannes ved reaksjonen

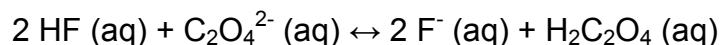


Hvor stor må konsentrasjonen av cyanidioner, $[\text{CN}^-]$, minst være i den ferdige løsningen når den opprinnelige konsentrasjonen av jern er $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1\text{M}$, og vi vil ha $[\text{Fe}^{2+}] < 10^{-10}\text{M}$? Se bort fra volumforandringer ved tilsetning av cyanid.

- b) Gitt følgende likevekter :

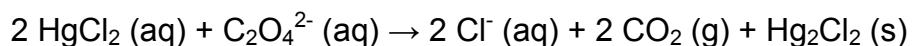


Beregn likevektskonstanten for likevekten



Oppgave 6

Betrakt følgende reaksjon mellom kvikksølv(II)klorid og oksalat :



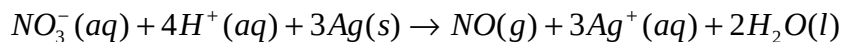
Følgende reaksjonshastigheter ble bestemt for en serie med forsøk hvor utgangskonsentrasjonen av reaktanter ble variert (konsentrasjonen er oppgitt i molar):

Ekseperiment-nummer	$[\text{HgCl}_2] \text{ (M)}$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \text{ (M)}$	$r \text{ (M/s)}$
1	0,164	0,15	$3,20 \cdot 10^{-5}$
2	0,164	0,45	$2,88 \cdot 10^{-4}$
3	0,082	0,45	$1,44 \cdot 10^{-4}$

- Skriv opp det generelle uttrykket for reaksjonshastigheten for denne reaksjonen.
- Beregn reaksjonens orden med hensyn på hver av reaktantene.
- Beregn hastighetskonstanten k for denne reaksjonen.

Oppgave 7

En galvanisk celle basert på reaksjonen



har standard cellepotensial $E^0 = 0,1641 \text{ V}$ ved 25°C , mens det på en kald vinterdag (-20°C) er $0,1183 \text{ V}$.

a) Vis at

$$\frac{dE^0}{dT} = \frac{\Delta S^0}{nF}$$

under antagelse av at ΔH^0 og ΔS^0 ikke varierer med temperaturen. Bestem deretter ΔH^0 for cellereaksjonen.

- b) Hva er cellespenningen til den galvaniske cellen på en kald vinterdag (-20°C), dersom konsentrasjonen av salpetersyre er $4,5 \text{ M}$, konsentrasjonen av sølvioner $2,0 \text{ M}$ og deltrykket av nitrogenoksid $0,5 \text{ bar}$?
- c) Fordi cellen ikke er helt tett, fordamper noe av vannet over tid. Tenk deg at volumene av løsningene på en varm sommerdag (25°C) er to tredjedeler av hva de var midt på vinteren, mens deltrykket av nitrogenoksid er det samme. Hva blir cellespenningen nå?

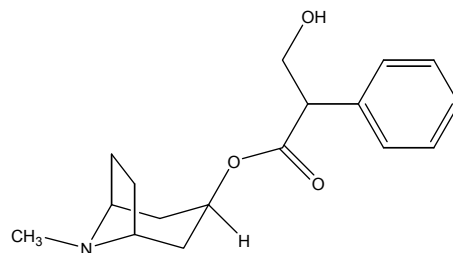
Oppgave 8

Angi bokstaven for det svaralternativ du mener er korrekt for hvert spørsmål. Kun ett av alternativene er korrekt.

- 1) Oksidasjonstallet til krom-atomet i komplekset $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ er
 - A) - 1
 - B) + 1
 - C) + 3
 - D) + 6
- 2) Lengden på C-O bindingen i de tre molekylene øker i rekkefølgen
 - A) $\text{CO} < \text{CO}_2 < \text{CO}_3^{2-}$
 - B) $\text{CO}_2 < \text{CO} < \text{CO}_3^{2-}$
 - C) $\text{CO}_3^{2-} < \text{CO}_2 < \text{CO}$
 - D) $\text{CO} < \text{CO}_3^{2-} < \text{CO}_2$
- 3) Den sterkeste konjugerte basen tilhører syren
 - A) Eddiksyre
 - B) Karbonsyre
 - C) Maursyre
 - D) Blåsyre

- 4) Molekylet atropin fungerer som en motgift mot nervegass. Hvor mange kirale karbonatomer er det i molekylet ?

- A) 1
- B) 2
- C) 3
- D) 4



- 5) Hvor mange mol O_2 kreves til fullstendig forbrenning av 1 mol glukose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?
 - A) 3
 - B) 6
 - C) 9
 - D) 12
- 6) Ionet NO_3^- har flere resonansformer. Hvor mange ?
 - A) 3
 - B) 4
 - C) 6
 - D) 2

Oppgave 9

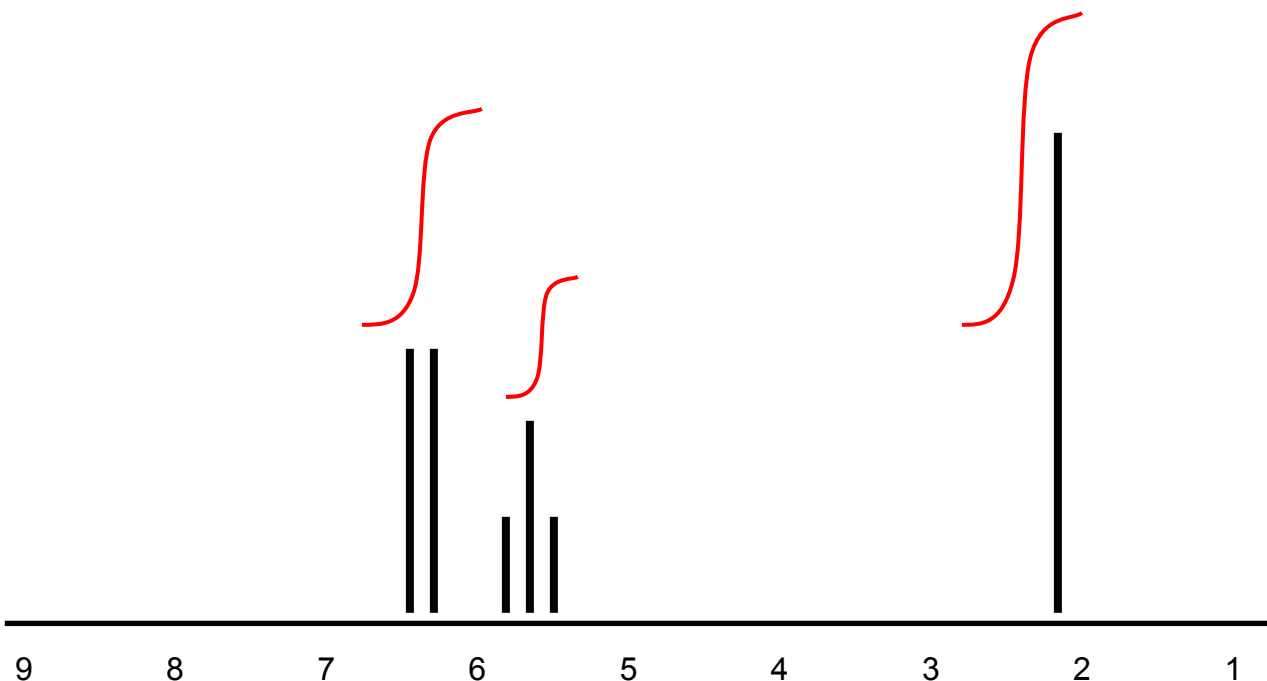
Elementanalyse av en organisk forbindelse **A** viser at den består av 64,5% C, 9,8% H og 25,7% O. IR-spekteret av forbindelse **A** har en kraftig absorpsjon rundt 1700 cm^{-1} og gir et rødt bunnfall ved reaksjon med 2,4-dinitrofenylhydrazin. En prinsippskisse av NMR-spekteret til **A** er vist nedenfor, spekteret viser alle toppene.

Ved tilsetning av hydrogenbromid (HBr) til forbindelse **A** dannes en ny forbindelse **B**. Massespektrometrimåling viser at molekyl **B** har to omtrent like høye topper med molekylvekt $M^+ = 149$ og 151 .

Reduksjon av **B** (ved hjelp av NaBH_4) gir en ny forbindelse **C** som har en kraftig absorpsjon i området $3000 - 3500\text{ cm}^{-1}$ i IR-spekteret. Når **C** behandles med HBr fås forbindelsen **D**. Massespekteret til **D** har tre topper med $M^+ = 214$, 216 og 218 med intensitetsforhold 1:2:1.

Reaksjon mellom **D** og NaOH gir forbindelsen **E**, som har et massespektrum med $M^+ = 54$.

- Skriv strukturformler for forbindelsene **A** - **E**.
- Skriv reaksjonslikninger for de omtalte reaksjonene. Foreslå en reaksjonsmekanisme for reaksjonene **A** $\rightarrow$ **B** og **C** $\rightarrow$ **D**.
- Gi en kortfattet tolking av de omtalte spektrene (både IR, NMR og MS).



Tabellverdier og formler

Konstanter

Faradays konstant : $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
Gasskonstanten : $R = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Arrhenius likning

$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}}$$

Nernsts likning

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Buffer-likningen

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Termodynamiske sammenhenger

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta U + \Delta(pV) \\ \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \\ \Delta G^\circ &= -n F E^\circ \\ \Delta G^\circ &= -R T \ln K\end{aligned}$$