

Fasit til finalerunden i kjemiolympiaden 2005

Oppgave 1 (16 poeng)

1. D
2. D
3. A
4. B
5. C
6. D
7. C
8. A
9. D
10. C
11. B
12. D
13. A
14. C
15. C
16. B

Oppgave 2 (16 poeng)

Del A

1. $4 \text{ Ag(s)} + \text{O}_2\text{(g)} + 4\text{H}^+\text{(aq)} \rightarrow 4 \text{ Ag}^+\text{(aq)} + 2 \text{ H}_2\text{O (l)}$
2. 0,43 V
3. $4 \text{ Ag(s)} + \text{O}_2\text{(g)} + 2 \text{ H}_2\text{S (g)} \rightarrow 2 \text{ Ag}_2\text{S (s)} + 2 \text{ H}_2\text{O (l)}$
4. 1,79 V
5. Større celledspenning betyr med forskyving mot produkter; dette virker rimelig i og med at det tungtløselige sulfidet vil føre til mer oksidering av sølvet
6. Sølvet må reduseres, ergo må elektroner vandre mot mynten

Del B

1. +6
2. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{(aq)} + 2 \text{ H}^+\text{(aq)} \rightarrow 2 \text{ CrO}_4^{2-}\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$
3. 1,27 V
4. Nernst likning er $E_{\text{celle}} = E_{\text{celle}}^0 - (RT/nF) \ln (K)$, hvor K er likevektsuttrykket for reaksjonslikningen og n er antall mol elektroner som overføres i likningen. Her er n = 12. $K = [\text{Cr}^{3+}]^4 [\text{eddiksyre}]^3 / [\text{H}^+]^{16} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^2 [\text{etanol}]^3$ Med pH = 4, vil $[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ M}$, de andre konsentrasjonene er oppgitt å være 1M. Innsatt gir dette følgende: $E_{\text{celle}} = 1,27 - (8,315 \cdot 298 / 12 \cdot 96485) \cdot \ln 10^{64} = 0,95 \text{ V}$

Oppgave 3 (13 poeng)

Del A

$$\begin{aligned}
 1. \quad \Delta H^\circ &= 2\text{mol} \cdot \left(-46,11 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(3\text{mol} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 1\text{mol} \cdot 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -92,22 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\
 \Delta S^\circ &= 2\text{mol} \cdot 192,45 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} - \left(3\text{mol} \cdot 130,68 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} + 1\text{mol} \cdot 191,61 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}\right) = -198,75 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \\
 \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -92220 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 298,15\text{K} \cdot \left(-198,75 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}\right) = -32962,69 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \\
 \Delta G^\circ &= -RT\ln K \Leftrightarrow K = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{(-32962,69) \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,3145 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \cdot 298,15\text{K}}} = e^{13,2969} = 5,953 \cdot 10^5
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 2. \quad p_{\text{N}_2} &= \frac{nRT}{V} = \frac{1,500\text{mol} \cdot 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \cdot 298,15\text{K}}{10^{-3}\text{m}^3} = 3,7185 \cdot 10^6 \text{Pa} \approx 37,19\text{bar} \\
 p_{\text{H}_2} &= \frac{1}{3} \cdot p_{\text{N}_2} = 12,39\text{bar} \\
 p_{\text{NH}_3} &= p_{\text{H}_2} = 12,39\text{bar}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 3. \quad \Delta G &= \Delta G^\circ + RT\ln Q = -32962,69 \frac{\text{J}}{\text{mol}} + 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \cdot 298,15\text{K} \cdot \ln \left[\frac{(12,39)^2}{(12,39)^3 (37,19)} \right] \\
 &= -48166,03 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \approx -48,17 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}
 \end{aligned}$$

Ja, reaksjonen er spontan

Del B

$$\begin{aligned}
 1. \quad \Delta H^\circ &= -241,82 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-285,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = 44,01 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\
 \Delta S^\circ &= 188,83 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} - 69,91 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} = 118,92 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \\
 \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT\ln p_{\text{H}_2\text{O}} \\
 \Delta H^\circ &= T(-R\ln p_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta S^\circ) \Leftrightarrow \\
 T &= \frac{\Delta H^\circ}{-R\ln p_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta S^\circ} = \frac{44010 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{-8,3145 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \ln 0,3346 + 118,92 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}} = 343,77\text{K} = 70,62^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

Oppgave 4 (10 poeng)

Del A

1. Plotting av $\ln [\text{N}_2\text{O}]$ og $1 / [\text{N}_2\text{O}]$ mot tiden t viser at det er uttrykket $1 / [\text{N}_2\text{O}]$ som gir en lineær kurve, ergo er reaksjonen av 2. orden.
2. $r = k [\text{N}_2\text{O}]^2$
3. Fra formelen $1 / [A] (t) = k t + 1 / [A]_0$ ser vi at k = stigningstallet til kurven, verdien er ca. $0,01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($= 2 \text{ M}^{-1} / 180 \text{ s}$)

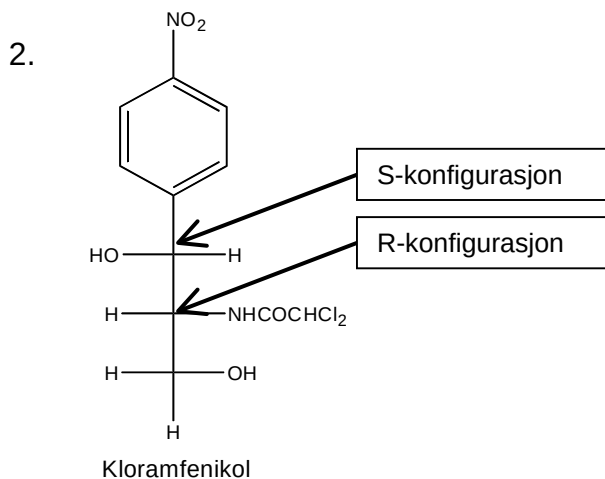
Del B

1. $2 \text{ NO (g)} + 2 \text{ H}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{N}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ H}_2\text{O (g)}$
2. N_2O_2 og N_2O
3. $r = k [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2]$

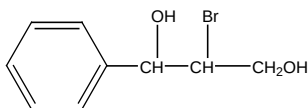
Oppgave 5 (15 poeng)

Del A

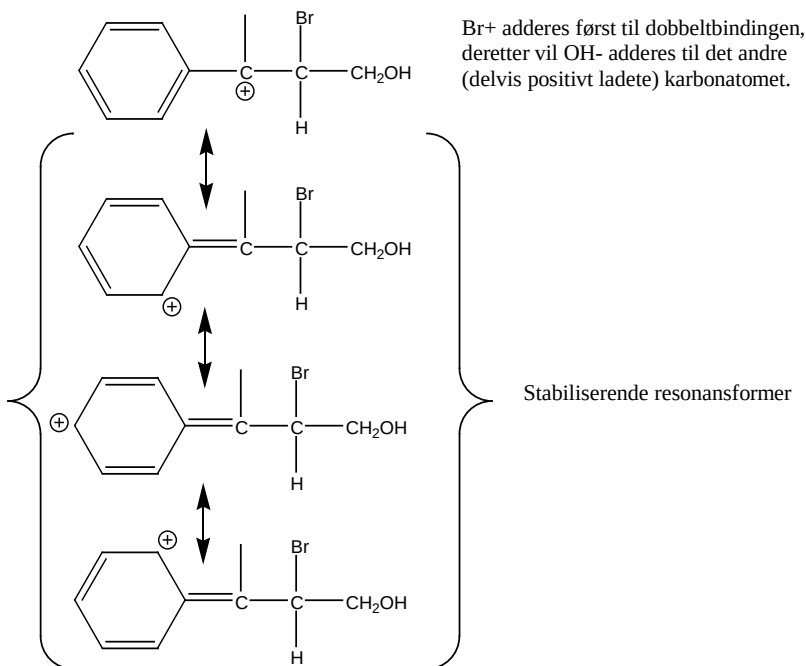
1. Molekylet inneholder en nitrogruppe, 2 hydroksygrupper (alkohol) samt en amidgruppe



3. $\text{R-NHCO-CHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-NH}_2 + \text{HOOC-CHCl}_2$ (amid + syre)
4. Addisjon av brom skjer til det andre C-atomet i sidekjeden.

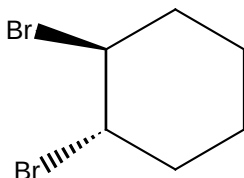


Dette for det dannes et mellomprodukt i reaksjonen som er et karbokation, og dette kationet er mer stabilt dersom den positive ladningen sitter ved det første karbonatomet i kjeden. Dette kan enklest forklares ved at denne formen danner flest resonansformer.

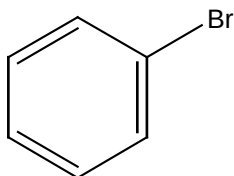


Del B

1. Sykloheksen reagerer ved å danne **addisjonsproduktet**



Benzen danner **substitusjonsproduktet**



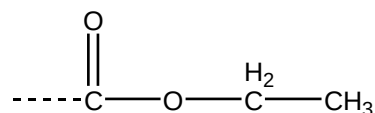
Grunnen til at forbindelsene reagerer forskjellig er at sykloheksen er et alken og benzen er en aromatisk forbindelse. Sistnevnte reagerer med brom ved en substitusjons-reaksjon over to trinn der mellomproduktet gjenvinner den aromatiske stabiliteten ved å spalte av et proton istedenfor å addere et bromidion. I sykloheksen skjer også reaksjonen i to trinn. Det først dannede bromoniumion reagerer med bromid og gir addisjonsproduktet på en slik måte at bromatomene adderes trans til hverandre.

2. Tiofen er en aromatisk forbindelse (6 π -elektroner!) og er mye mer stabil enn syklopentadien. Sistnevnte undergår spontan dimerisering ved en Diels-Alder reaksjon.
3. Kationet (sykloheptatrieniumionet) er mest stabilt idet det inneholder 6-elektroner og således er aromatisk. Anionet er meget ustabilt.

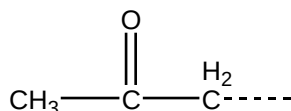
Oppgave 6 (10 poeng)

1. Molekylformel fra elementanalysen er $C_6H_{10}O_3$.
2. Det er 2 dobbeltbindinger i molekylet. Siden forbindelsen reagerer med 2,4D men lar seg ikke oksidere ved hjelp av sølvnitratløsning, er det tale om en eller flere av følgende grupper: keton, ester eller en karboksylsyre. (Aldehyd ville gitt oksidasjon til karboksylsyre med reduksjon av sølvnitrat til elementert sølv). To toppen i IR rundt 1725 cm^{-1} samt ingen bred topp over 3100 cm^{-1} viser at det ikke er snakk om en karboksylsyre, men to litt ulike karbonylgrupper.

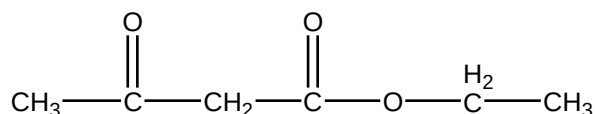
Spalting til to forbindelser ved oppvarming i surt miljø, hvorav det ene produktet er en alkohol, tyder på at forbindelsen inneholder en ester-gruppe med en etyl-gruppe:



Vi mangler nå 3 karbonatomer, 1 oksygen og 5 hydrogenatomer. Vi ser av NMR-spekteret at de resterende hydrogenatomer ikke kopler med hverandre (de splittede signalene er fra de to hydrogenatomtypene i etylgruppen over). Dette kan kun oppnås ved at den andre delen av molekylet har fragmentet



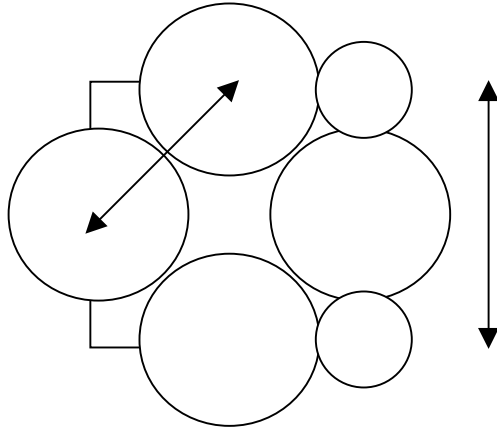
Formelen for **A** blir dermed



3. Toppene i spekteret er som følger (fra venstre mot høyre i molekylet over): 2,22ppm (ingen splitting, integral = 3) – 3,40 ppm (ingen splitting, integral = 2) – ca 4,15ppm (splittet i 4 pga 3 naboer, integral = 2) og til slutt metylgruppen i etylfragmentet ved ca. 1,23ppm (splittet i 3 pga 2 naboer, integral = 3).

Oppgave 7 (10 poeng)

1. 3 niobium (6 halve atomer) og 3 oksygen (12 kvarte atomer)
2. NbO
3. +2 (siden oksygen har -2)
4. Braggs lov innsatt $\theta = 10,55^\circ$ og $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ gir en d-verdi (celle-kant) på $d = 1,5418\text{\AA} / (2 \sin 10,55^\circ) = 4,2\text{\AA}$
5. Niobium-radien blir $\frac{1}{2} \sqrt{2 \times 2,1^2} = 1,48\text{\AA}$
6. Oksygenradien blir $\frac{1}{2} (4,2\text{\AA} - 2 \times 1,48\text{\AA}) = 0,62\text{\AA}$



Oppgave 8 (10 poeng)

1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$
2. Rød
3. Med pH rundt pK_{a1} vil vi ha en buffer mellom $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ og HC_2O_4^-
4. $(\text{NH}_2)_2\text{CO} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{CO}_2 (\text{aq})$
5. Den blir basisk når det dannes NH_3
6. Likevekten forskyves mot oksalat, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} (\text{aq})$
7. $\text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s})$
8. $\text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) \rightarrow \text{HC}_2\text{O}_4^- (\text{aq}) + \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + \text{HSO}_4^- (\text{aq})$
alt.: $\text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} (\text{aq}) + \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$
9. Mengde MnO_4^- som reagerer er $27,41 \text{ ml} \cdot 0,0025 \text{ M} = 0,068 \text{ mmol}$, og fra likningen ser vi at det da var $5/2 \cdot 0,068 \text{ mmol} = 0,17 \text{ mmol}$ oksalat (eller tilsvarende kalsium). Konsentrasjonen blir da $0,17 \text{ mmol} / 0,025 \text{ L} = 0,0068 \text{ M}$