

Fasit til finalerunde – Kjemiolympiaden 2003

Blindern 4. april 2003

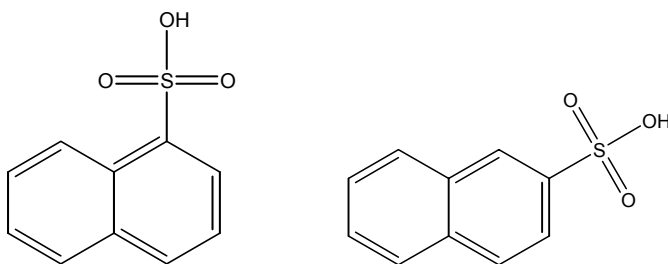
Oppgave 1

- a)
- | | | |
|----|---|------------|
| 1) | $\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}$ | Reduksjon |
| 2) | $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ | Oksidasjon |
| 3) | $\text{Mn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ | Oksidasjon |
| 4) | $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 3\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ | Oksidasjon |
- b)
- $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
 - Sølv reagerer ikke
 - Kobber reagerer ikke
 - $\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ [Fe³⁺ OK?]
- c)
- $$3\text{Cu}(\text{s}) + 2\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 3\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NO}(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}$$
- $$3\text{Ag}(\text{s}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 3\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$$
- d)
- $$\text{Au}(\text{s}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Au}^{3+}(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$$
- e)
- 0.54V, ikke spontan da $E_{\text{celle}}^0 < 0$
- f)
- $$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Au}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + \text{AuCl}_4^-(\text{aq})$$
- g)
- 0.04V. Ikke spontan ved standard betingelser da $E_{\text{celle}}^0 < 0$, men fra Nernst likning ser vi at $E_{\text{celle}} > 0$ hvis konsentrasjonen av NO_3^- , H^+ og Cl^- økes, fordi vi får logaritmen av et tall < 1 og dermed et positivt tillegg til E_{celle}^0

$$E_{\text{celle}} = E_{\text{celle}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{AuCl}_4^-] p(\text{NO})}{[\text{Cl}^-]^4 [\text{H}^+]^4 [\text{NO}_3^-]}$$

Oppgave 2

a)



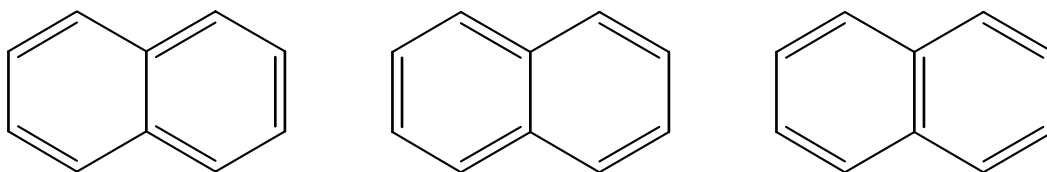
(Alle andre strukturer er identisk med disse to på grunn av symmetri)

b) **B**. Den har lavest fri energi, ΔG .

c) **N** \rightarrow **A**. Den har lavest energibarriere og dermed størst hastighetskonstant. (Jfr. Arrhenius likning)

d) Det er ikke nok termisk/kinetisk energi ved 70 grader til at molekylene kan passere barrieren over til produkt **B**, selv om dette er det mest stabile produktet. Derfor dannes det kun **A**. Økes temperaturen kan barrieren til **B** passeres og siden dette er det mest stabile produktet vil likevekten forskyves mot dannelse av produkt **B**.

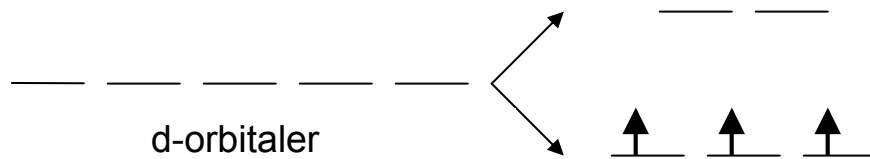
e)



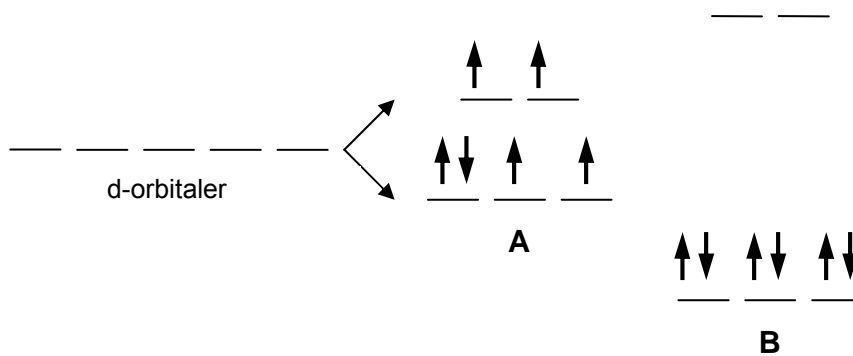
Vi ser fra de tre resonansformene at hver binding enten er 2 ganger dobbel og 1 gang enkel (4 bindinger) eller motsatt, 2 ganger enkel og 1 gang dobbel (7 bindinger). Derfor vil noen bindinger ha større dobbelbindingskarakter enn andre, og dermed også være litt kortere.

Oppgave 3

- a) 4
- b) 3
- c) Høy energi: $d_{x^2-y^2}$ og d_{z^2} de tre andre har lav energi.
- d)



- e) 6
- g) Forbindelse **A** er paramagnetisk, mens **B** er diamagnetisk. Feltsplittingen i **B** er så stor at det er mer gunstig å pare de seks elektronene enn å få flest mulig uparede elektroner slik som i forbindelse **A**.



Oppgave 4

- a) 1) c. Løsningen er en buffer
2) b. Løsningen er en sterk base
3) a. Løsningen er en svak base
- b) 1) b. 2,58
2) d. 25,00 cm³
3) a. 4,17
4) b. 8,50
5) c. Fenolftalein

Oppgave 5

- a) $[\text{CN}^-] = 0,003\text{M}$; $K = 10^{24} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{([\text{Fe}^{2+}] [\text{CN}^-]^6)} = 0,1 / (10^{-10} [\text{CN}^-]^6)$
- b) $K = (6,8 \cdot 10^{-4})^2 / (3,8 \cdot 10^{-6}) = 0,12$

Oppgave 6

- a) $r = k [\text{HgCl}_2]^x [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^y$
- b) $x = 1, y = 2$
- c) $k = 8,67 \cdot 10^3$

Oppgave 7

a)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$-nFE^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$E^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{nF} + \frac{T\Delta S^\circ}{nF}$$

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

$$\Delta S^\circ = nF \frac{dE^\circ}{dT} = 3\text{mol} \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot \frac{(0,1183 - 0,1641) \frac{\text{J}}{\text{C}}}{(253,15 - 298,15)\text{K}} = 294,6 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -3\text{mol} \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 0,1641 \frac{\text{J}}{\text{C}} = -47499,56\text{J}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \Leftrightarrow \Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ = -47499,56\text{J} + 298,15\text{K} \cdot 294,60 \frac{\text{J}}{\text{K}} \approx 40,34 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

b) Nernsts ligning gir:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ag^+]^3 p_{NO}}{[NO_3^-][H^+]^4} \right) = 0,1183\text{V} - \frac{8,3145 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \cdot 253,15\text{K}}{3\text{mol} \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \ln \left(\frac{2,0^3 \cdot 0,5}{4,5 \cdot 4,5^4} \right)$$

$$= 0,1183\text{V} - (-0,045\text{V}) = 0,1629\text{V}$$

c) Nernsts ligning gir:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ag^+]^3 p_{NO}}{[NO_3^-][H^+]^4} \right) = 0,1641\text{V} - \frac{8,3145 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \cdot 298,15\text{K}}{3\text{mol} \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \ln \left(\frac{3,0^3 \cdot 0,5}{6,75 \cdot 6,75^4} \right)$$

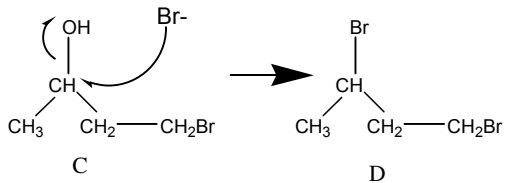
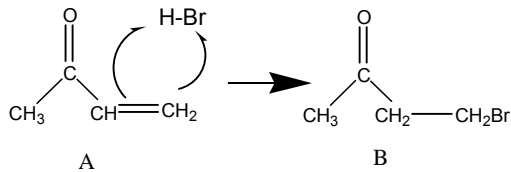
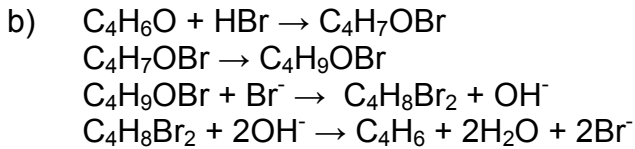
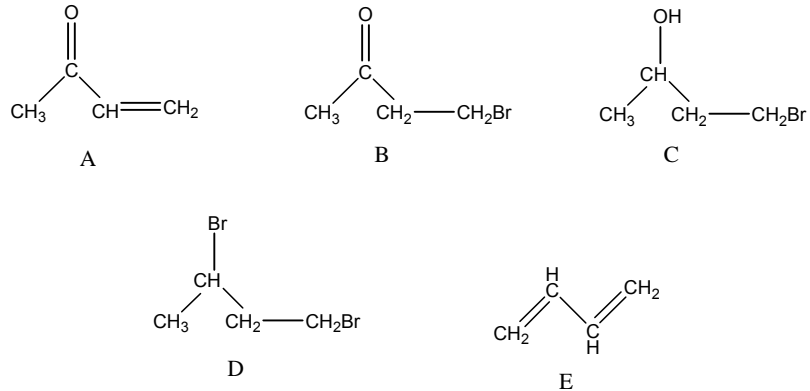
$$= 0,2236\text{V}$$

Oppgave 8

- 1) C) + 3
- 2) A) $\text{CO} < \text{CO}_2 < \text{CO}_3^{2-}$
- 3) D) Blåsyre
- 4) C) 3
- 5) B) 6
- 8) A) 3

Oppgave 9

a)



c) IR: **A** må være en karbonylforbindelse med absorpsjon rundt 1700 cm^{-1}
C må inneholde en OH gruppe med bred topp rundt $3000 - 3500\text{ cm}^{-1}$

NMR: 2ppm metylgruppe uten kobling til andre protoner
 5.75ppm CH-gruppe med kobling til 2 H-atomer
 6.5ppm CH_2 -gruppe med kobling til 1 H-atom

MS: **B** inneholder ett enkelt Br-atom da det er to M^+ toppler med forhold 1:1
D inneholder to Br-atomer da det er tre M^+ toppler med forhold 1:2:1