

Finalerunde – Kjemiolympiaden 2004

Blindern 26. mars 2004

Kl. 09.00-12.00

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

Oppgave 1 (15%)

I denne flervalgsoppgaven er det kun ett svaralternativ som er korrekt. Angi bokstaven A – D for det svaralternativ du mener er det korrekte. Ingen utregninger behøver å følge besvarelsen.

1. Brom har 35 elektroner. Hvor mange fulle elektronskall har brom?

- A. 1
- B. 2
- C. 3
- D. Ingen av alternativene over

2. Valenskonfigurasjonen til vanadium er nd^3ms^2 . Da er

- A. $n = 3$ og $m = 3$
- B. $n = 3$ og $m = 4$
- C. $n = 4$ og $m = 3$
- D. $n = 4$ og $m = 4$

3. Vinkelen O – S – O i molekylet SO_2 er omtrent

- A. 45 grader
- B. 60 grader
- C. 90 grader
- D. 120 grader

4. Hvilken geometrisk form beskriver best molekylet SO_3^{2-} ?

- A. Trekantet pyramide
- B. Plan trekant
- C. Plan T-formet
- D. Kvadratisk

5. Elektrolyse av NaCl-løsning beskrives ved likningen $2\text{NaCl}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{NaOH}(\text{g})$. 1,0L av 0,15M NaCl-løsning gir

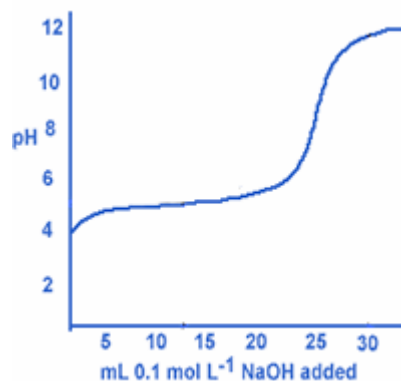
- A. 5,32 gram $\text{Cl}_2(\text{g})$
- B. 10,64 gram $\text{Cl}_2(\text{g})$
- C. 53,2 gram $\text{Cl}_2(\text{g})$
- D. 106,4 gram $\text{Cl}_2(\text{g})$

6. En fortynnet eddiksyreløsning titreres mot en fortynnet NaOH-løsning. Hvilke forbindelser dominerer i løsningen i bufferområdet?

- A. CH_3COOH og OH^-
- B. CH_3COOH og CH_3COO^-
- C. CH_3COO^- og H^+
- D. Na^+ og CH_3COO^-

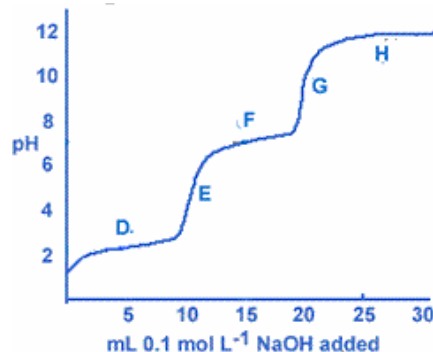
7. 10 mL av en eddiksyreløsning titreres mot 0,10M NaOH-løsning. Titrerkurven er vist. Hvilken konsentrasjon har eddiksyren?

- A. 0,05M
- B. 0,10M
- C. 0,15M
- D. 0,25M



8. Titrering av 10 mL 0,10M H_3PO_4 med 0,10M NaOH gir titrerkurven som vist. Hvilke(n) ionisk forbindelse(r) dominerer i løsningen i området merket G på kurven?

- A. HPO_4^{2-}
- B. HPO_4^{2-} og PO_4^{3-}
- C. $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$
- D. H_2PO_4^- og HPO_4^{2-}



9. Molekyler med molekylformel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ har minst én isomér i hver av følgende funksjonelle klasser (molekylet kan ha isomerer i andre klasser i tillegg!):

- A. Alkyn, alkohol og aldehyd
- B. Alkohol, keton og ester
- C. Aldehyd, keton og eter
- D. Alkohol, keton og amin

10. Beregning av ΔH og ΔG for en mulig reaksjon viser at $\Delta H > 0$ og $\Delta G < 0$. Da er
- A. reaksjonen eksoterm og produktene er mindre stabile enn reaktantene
 - B. reaksjonen endoterm og produktene er mindre stabile enn reaktantene
 - C. reaksjonen eksoterm og produktene er mer stabile enn reaktantene
 - D. reaksjonen endoterm og produktene er mer stabile enn reaktantene
11. Vi ser på en beholder hvor likevekten $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ er etablert. Gjennom en ventil tilsettes litt mer $\text{N}_2(\text{g})$. Hva skjer med konsentrasjonen av de tre ulike gassene?
- A. $[\text{N}_2]$ uendret, $[\text{H}_2]$ og $[\text{NH}_3]$ større
 - B. $[\text{H}_2]$ mindre, $[\text{N}_2]$ og $[\text{NH}_3]$ større
 - C. $[\text{N}_2]$ uendret, $[\text{H}_2]$ mindre, $[\text{NH}_3]$ større
 - D. Alle litt større
12. Vi finner at reaksjonen $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ er eksoterm og har $\Delta S^\circ > 0$. (Anta at aktiveringsbarrieren er så lav at en eventuell spontan reaksjon ikke hindres på grunn av kinetiske forhold). Hva kan vi konkludere om reaksjonen ut fra dette ?
- A. Den kan aldri bli spontan uansett temperatur
 - B. Den er ikke spontan ved lav temperatur, men blir det ved høy temperatur
 - C. Den er spontan ved lav temperatur, men ikke ved høy temperatur
 - D. Den er spontan uansett temperatur
13. Hvor mange strukturisomere aldehyder finnes det med formel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$? (Se bort fra eventuelle stereoisomere forbindelser som skyldes kirale atomer)
- A. 3
 - B. 4
 - C. 5
 - D. 6
14. Likevekten $2\text{A} \leftrightarrow 2\text{B} + \text{C}$ har $K = 2$. Når $[\text{A}] = 2$, $[\text{B}] = 3$ og $[\text{C}] = 1$ vil
- A. Reaksjonen gå mot venstre
 - B. Reaksjonen gå mot høyre
 - C. Ingen endring, det er likevekt
 - D. Umulig å avgjøre med de oppgitte opplysninger
15. Grunnstoffet $\text{F}_2(\text{g})$ er et godt
- A. Oksidasjonsmiddel
 - B. Reduksjonsmiddel
 - C. Begge deler
 - D. Ingen av delene

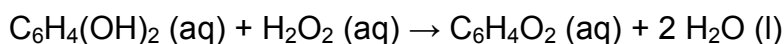
Oppgave 2 (5%)

En saltblanding består av BaCl_2 og $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. For å bestemme sammensetningen av saltblandingen blir den analysert slik: 0,676 g av saltblandingen løses fullstendig i destillert vann og tilsettes en løsning av natriumoksalat, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. K_{sp} for $\text{BaC}_2\text{O}_4(\text{s})$ er $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ M}^2$. Bunnfallet som dannes filtreres fra, vaskes og tørkes. Massen av bunnfallet viser seg å være 0,620 g.

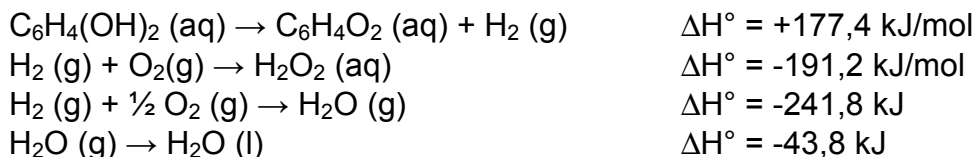
- A. Bestem masseprosenten av BaCl_2 i blandingen.
- B. Regn ut massen av bunnfallet som vil gå tapt i vaskeprosessen antatt at volumet til vaskevannet er 300 mL. Du kan regne med at vaskevannet blir mettet med bariumoksalat.

Oppgave 3 (15%)

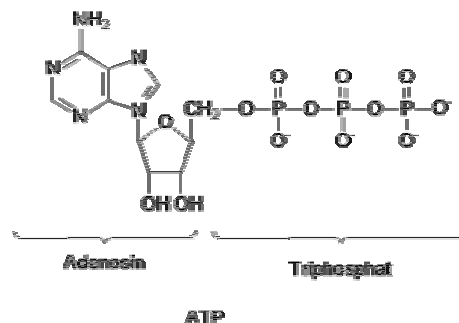
- A. "Bombardier"-billen benytter en eksplosiv utladning som forsvarsmekanisme. I denne reaksjonen vil hydroquinone [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$] reagere med hydrogenperoksid [H_2O_2] og oksideres til quinone [$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$] samt vann:



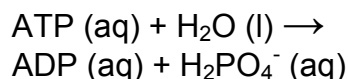
1. Hvor mange dobbeltbindingsekvivalenter er det i hydroquinone og quinone henholdsvis?
2. Et ^{13}C (karbon) NMR-spektrum av både hydroquinone og quinone viser at det bare er to signaler for karbonatomene i hver av de to molekylene. Tegn strukturformler for hydroquinone og quinone.
3. Beregn ΔH° for denne reaksjonen ved hjelp av følgende termodynamiske data:



- B. Alle levende celler bruker hydrolyse av energibæreren ATP (adenosin trifosfat) til ADP (adenosin difosfat) som energikilde til de ulike biokjemiske prosessene som cellen skal utføre.



Symbolisk kan denne reaksjonen skrives:



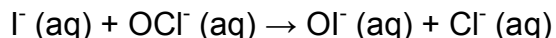
hvor ATP avgir sin ytterste fosfatgruppe (se figur). ΔG° for denne reaksjonen er $-30,5 \text{ kJ/mol}$ ved 25°C .

1. Hvor mange kirale atomer er det i ATP ?
2. Beregn likevektskonstanten K for reaksjonen.
3. Anta at all fri energi (ΔG) fra omsetting/oksidering av glukose til CO_2 og vann går til produksjon av ATP fra ADP (altså motsatt av reaksjonen over). Hvor mange mol ATP dannes fra ADP for hvert mol glukose som nedbytes? Følgende termodynamiske data er kjent:

Forbindelse	$\Delta H_f^\circ \text{ (kJ/mol)}$	$S^\circ \text{ (J/Kmol)}$
Glukose	-1270	212
Oksyngengass	0	205
CO_2	-414	118
Vann	-286	70

Oppgave 4 (15%)

- A. Effekten av hydroksidioner (OH^-) på omdannelse av hypokloritt (OCl^-) til hypoioditt (OI^-) ble studert ved å gjennomføre en serie med forsøk hvor utgangskonsentrasjonen av de ulike reaktantene samt OH^- ble variert og hastigheten målt. Reaksjonslikningen er:

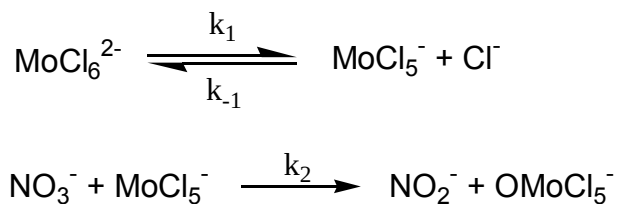


Måledata viser følgende sammenheng mellom startkonsentrasjoner og hastighet:

$[\text{I}^-] \text{ (M)}$	$[\text{OCl}^-] \text{ (M)}$	$[\text{OH}^-] \text{ (M)}$	Starthastighet (M/s)
0,0013	0,012	0,10	$9,4 \cdot 10^{-3}$
0,0026	0,012	0,10	$18,7 \cdot 10^{-3}$
0,0013	0,018	0,10	$14,0 \cdot 10^{-3}$
0,0013	0,012	0,05	$18,7 \cdot 10^{-3}$

1. Forklar hvorfor dette er en redoks-reaksjon ved å vise til hva som blir oksidert og hva som blir redusert.
2. Skriv ned det generelle uttrykket for hastighetsloven for reaksjonen, inklusiv effekten av hydroksidioner.
3. Bestem reaksjonens orden m.h.p på både de ulike reaktanter og $[\text{OH}^-]$.
4. Er det rimelig å se på OH^- som en katalysator for reaksjonen? Gi en kort begrunnelse for ditt svar.
5. Finn hastighetskonstanten k for reaksjonen.
6. Hvilke påstander er korrekte og hvilke er ukorrekte:
 - a. En katalysator har ingen betydning for utbyttet av en reaksjon
 - b. En katalysator endrer likevektskonstanten for en reaksjon
 - c. En katalysator inngår i nettolikningen for reaksjonen
 - d. En katalysator inngår i elementærlikningene i reaksjonsmekanismen
 - e. En katalysert reaksjon vil ha en annen hastighetslov enn den tilsvarende ikke-katalyserte reaksjonen
 - f. En katalysator forbrukes i reaksjonen og må hele tiden erstattes

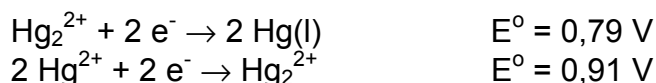
B. Følgende mekanisme er foreslått for reduksjon av nitrat ved hjelp av molybdenklorid:



1. Skriv opp nettoreaksjonen som følger av mekanismen
2. Hvilken ionisk forbindelse er mellomprodukt i reaksjonen?
3. Utled en hastighetslov (uttrykt ved $r = d[\text{NO}_2^-] / dt$) for nettoreaksjonen i punkt 1) ved å bruke Steady-State approksimasjonen (d.v.s at $d[\text{M}]/dt = 0$, hvor M =mellomproduktet)

Oppgave 5 (15%)

Kvikksølv danner forbindelser hvor kvikksølv kan være i oksidasjonstrinnene +1 og +2. I oksidasjonstrinnet +1 finnes kvikksølv som dimere ioner, Hg_2^{2+} . Disse ionene kan både oksideres til Hg^{2+} og reduseres til nøytralt Hg. Halvcellereaksjonene med tilhørende standard reduksjonspotensialer er



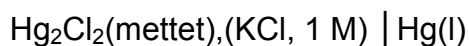
En kjemisk forbindelse sies å *disproporsjonere* dersom den kan oksidere og redusere seg selv samtidig og danne to nye forbindelser med annen oksidasjonstilstand.

- A. Kombiner likningene over til en balansert redoksreaksjon hvor Hg_2^{2+} disproporsjonerer til Hg^{2+} og Hg(l) .
- B. Beregn celledspenningen for reaksjonen i A) og vurder om enverdig kvikksølv disproporsjonerer ved standardbetingelser.

Når en løsning av Hg_2^{2+} tilsettes Cl^- , felles tungt løselig Hg_2Cl_2 .

- C. I hvilken retning vil de to reduksjonspotensialene ovenfor endres ved kloridtilsetning ?

Elektrodepotensialer skal oppgis i forhold til nullpunktet definert ved "standard hydrogenelektrode" som er $\text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ bar}) | \text{H}^+(1 \text{ M})$. Fordi det er krevende å holde en stabil hydrogenelektrode i drift, brukes oftest andre referanseelektroder når elektrodepotensialer skal måles. Av de vanligste er noen typer kalomelektroder (kalomel = Hg_2Cl_2). Et eksempel på én slik elektrode kan beskrives ved skjemaet



Vi har altså en 1.0M KCl-løsning mettet med Hg_2Cl_2 i kontakt med flytende kvikksølv. Elektrodepotensialet (reduksjonspotensialet) viser seg å være 0.27 V.

- D. Bruk dette til å beregne en verdi for løselighetsproduktet (K_{sp}) til Hg_2Cl_2 . (Husk at nernstlikningen også kan brukes på halvreaksjoner).
- E. I en annen vanlig type kalomelektrode er løsningen med 1 M KCl erstattet med mettet KCl. Kan du tenke deg noen fordeler med dette når det gjelder å lage en praktisk elektrode med konstant potensial?

Oppgave 6 (20%)

En forbindelse **A** er funnet å inneholde 45,3% C og 6,60% H foruten halogen og oksygen. MS-spekteret har to M^+ toppe med masse 106 og 108 i forholdet 3:1. Forbindelsen gir et rødbrunt bunnfall ved tilsetning av en løsning 2,4-dinitrofenylhydrazin (2,4-D).

- A. Gi en forklaring på de to MS-toppene
- B. Hva er molekylformelen ?

Alle toppe i ^1H NMR-spekteret av **A** er listet i følgende tabell:

Topp nr.	ppm-verdi	Integral (areal under toppen)	Splitting
1	1,6	3	Dublett, forhold 1:1
2	2,3	3	Singlett
3	4,3	1	Kvartett, forhold 1:3:3:1

- C. Skriv på grunnlag av de gitte opplysninger strukturformel for **A**.
- D. Skriv reaksjonslikning for reaksjonen mellom **A** og 2,4-D.
- E. Forklar kort mønsteret i NMR-spekteret.

Forbindelsen **A** ble tilsatt en løsning av natriumhydroksid og det ble dannet to forbindelser **B** (ved eliminasjon) og **C** (ved substitusjon).

- F. Skriv strukturformler for forbindelsene **B** og **C**.

Reduksjon av **B** med natriumborhydrid (NaBH_4) ga en sekundær alkohol **D** som ved tilsetning av et vanntiltrekkende middel ga forbindelsen **E** med molekylformel C_4H_6 .

- G. Skriv strukturformler for forbindelsene **D** og **E**.

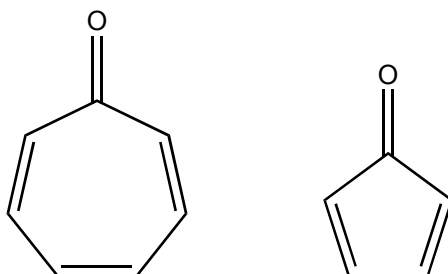
Oppgave 7 (15%)

- A. Hvilke produkter dannes ved addisjon av HCl til 1-buten? Er noen av produktene kirale? Er reaksjonsblandingen optisk aktiv?

Fenylbenzoat (fenylesteren av benzosyre) kan fremstilles fra benzoylklorid (syrekloridet av benzosyre) og fenol.

- B. Skriv reaksjonslikning med strukturformler.

- C. Vis med strukturformel det (eller de) mest sannsynlige produkt(er) ved mononitrering av fenylbenzoat.
- D. Angi med strukturformler en syntesevei for fremstilling av 4-klor-1-nitro-2-propylbenzen fra benzen og ellers fritt valgte reagenser.
- E. Kun én av følgende strukturer er så stabil at den kan isoleres. Hvilken er det og hvorfor?



Oppgave 8 (5%)

Polonium krystalliserer med primitiv kubisk struktur. Et røntgendiffraktogram med bruk av kobberstråling [$\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$] av denne forbindelsen har sin første topp ved vinkelen $2\theta = 26,54^\circ$.

- A. Beregn atomradien til Polonium ut fra opplysningene over.
- B. Beregn pakketettheten for en slik kubisk primitiv struktur.
- C. Hva er koordinasjonssfæren til et Po atom i denne strukturen?

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

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

Nernst likning

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

Braggs lov

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

Termodynamiske sammenhenger

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

Definisjon av entropi

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

Utvalgte omtrentlige ^1H -frekvensområder i NMR

Metylgrupper	-R-CH ₃	0,8 – 1,2 ppm
Metylengrupper	-R-CH ₂ -R-	1,0 – 1,5 ppm
Methingrupper	-R-C(R)H-R-	1,2 – 1,8 ppm
-R-CH ₂ -O- (eter)		2,5 – 3,5 ppm
-R-CXH ₂ hvor X=halogen		2 – 4 ppm
-R-CH ₂ -CO-C/O (keton, ester)		3 – 5 ppm
Aromatiske protoner		6 – 9 ppm