

Finalerunde – Kjemiolympiaden 2005

Blindern 18. mars 2005

Kl. 09.15-12.15

Oppgavesettet består av **13** sider inkludert formel- og tabellark.

Total poengsum er 100 poeng.

Tillatte hjelpemidler: Tabeller i kjemi og kalkulator.

Oppgave 1 (16 poeng)

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, de vurderes ikke i denne oppgaven.

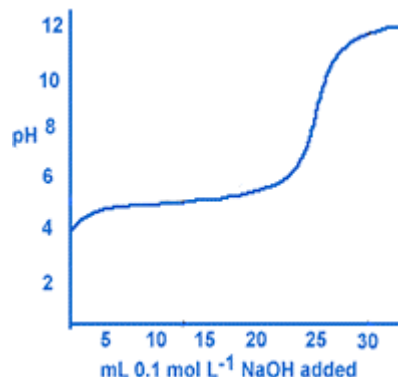
1. To ulike atomer har følgende kombinasjon av antall protoner, nøytroner og elektroner: atom A = 10 protoner, 11 nøytroner, 11 elektroner og atom B = 11 protoner, 11 nøytroner, 11 elektroner. Hvilken av følgende påstander er korrekt?
 - A. De to atomene er ulike isotoper av samme grunnstoff
 - B. Atomvekten til atom A og B er henholdsvis 32 og 33 g/mol
 - C. Atomene har samme nettoladning
 - D. Atom A er et anion
2. Hvilket grunnstoff og hvor mange valenselektroner har atomet med elektronkonfigurasjon $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$?
 - A. Kobolt med 9 valenselektroner
 - B. Mangan med 5 valenselektroner
 - C. Scandium med 3 valenselektroner
 - D. Vanadium med 5 valenselektroner
3. Hvilken hybridisering finner vi på henholdsvis metyl- og karbonyl-karbonatomet i eddiksyre?
 - A. sp^3 og sp^2
 - B. sp^2 og sp^3
 - C. Begge er sp^2
 - D. Begge er sp^3

4. Standard celledspenning for reaksjonen $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cd}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cd}^{2+}(\text{aq})$ er

- A. + 0,92 V
- B. + 0,74 V
- C. + 0,56 V
- D. + 0,34 V

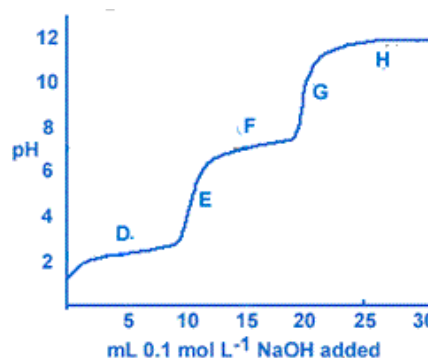
5. En 0,25M eddiksyreløsning titreres mot 0,10M NaOH-løsning. Titrerkurven er vist. Hvor stort volum har eddiksyren?

- A. 50 mL
- B. 25 mL
- C. 10 mL
- D. 5 mL



6. Titrering av 10 mL 0,10M H_3PO_4 med 0,10M NaOH gir titrerkurven som vist. Hvilken påstand er korrekt ?

- A. I området D har vi en buffer hvor H_2PO_4^- og HPO_4^{2-} dominerer i løsningen
- B. Punktene D, F og H på kurven representerer henholdsvis 1., 2. og 3. ekvivalenspunkt
- C. Konsentrasjonen av fosforsyren er 0,25M
- D. Punktene E og G på kurven representerer henholdsvis 1. og 2. ekvivalenspunkt



7. Hvilket av følgende par av forbindelser vil ikke danne et buffersystem:

- A. HCN og NaCN
- B. HNO_2 og NaNO_2
- C. HCl og NaCl
- D. HF og LiF

8. Molar løselighet av $\text{Cr}(\text{OH})_2$ er $3,7 \cdot 10^{-6}$ M. Løselighetsproduktet, K_{sp} , for $\text{Cr}(\text{OH})_2$ er da:

- A. $2,0 \cdot 10^{-16} \text{ M}^3$
- B. $3,7 \cdot 10^{-6} \text{ M}^3$
- C. $1,37 \cdot 10^{-11} \text{ M}^3$
- D. $1,23 \cdot 10^{-6} \text{ M}^3$

9. Hvilket utsagn er ikke korrekt:

- A. Energi uttrykker kapasitet til å utføre arbeid eller overføre varme
- B. I følge termodynamikkens 1. lov er energien i universet konstant
- C. Endoterme prosesser krever energi for å bli utført, og entalpiendringen for endoterme reaksjoner er positiv
- D. Endring i fri energi (ΔG) for en reaksjon er alltid positiv for spontane prosesser

10. Om en reaksjon vet vi følgende: $\Delta H_r = -57.2$ kJ/mol, $\Delta S_r = -175,8$ J / (mol K), og disse data gjelder ved 50 grader C. Hvilket utsagn er korrekt:

- A. Reaksjonen er ikke spontan ved 50°C, men blir det ved høyere temperaturer
- B. Reaksjonen er ikke spontan ved 50°C, men blir det ved lavere temperaturer
- C. Reaksjonen er spontan ved 50°C, men blir ikke-spontan ved høy temperatur
- D. Reaksjonen er spontan ved 50°C, men blir ikke-spontan ved lav temperatur

11. Naturlig forekommende antimon inneholder følgende 2 stabile isotoper: ^{121}Sb og ^{123}Sb . Naturlig forekommende klor inneholder følgende 2 stabile isotoper: ^{35}Cl og ^{37}Cl . Naturlig forekommende hydrogen inneholder følgende 2 stabile isotoper: ^1H og ^2H . Hvor mange topper vil man finne i et MS-spektrum for et ionisk fragment med formel SbClH^+ ?

- A. 3
- B. 6
- C. 7
- D. 8

12. Hvilket grunnstoff i andre periode (andre rad) har følgende verdier for de seks første ioniseringsenergier (oppgitt i elektronvolt) ?

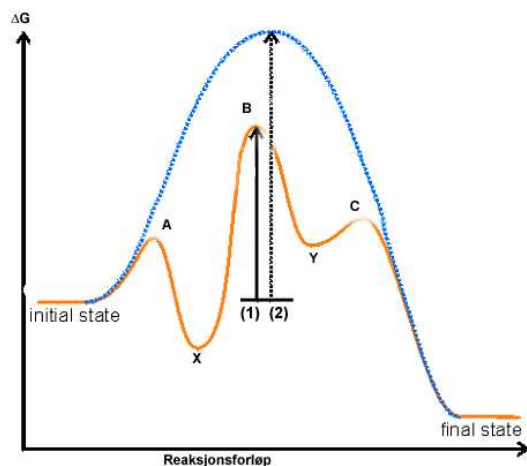
Ioniseringstrinn	1	2	3	4	5	6
Ioniseringsenergi (eV)	11	24	48	64	392	490

- A. Li
- B. Be
- C. B
- D. C

13. Hvilken geometri har molekylet PCl_3 ?

- A. Trigonal pyramidal
- B. Plan trigonal
- C. T-formet
- D. Tetragonal

14. Diagrammet under viser ΔG som funksjon av reaksjonsforløpet for en gitt reaksjon. Hvilken påstand er korrekt ?



- A. Den øvre kurven viser en katalysert reaksjonsvei, mens den nedre viser den ikke-katalyserte reaksjonsveien.
- B. Det er bare tilfeldig at den katalyserte og den ikke-katalyserte reaksjonen har samme endring i fri energi (ΔG)
- C. Dette er en termodynamisk spontan reaksjon
- D. Mellomproduktene i reaksjonen finner vi ved punktene A, B og C
15. Hvilke(n) type bindinger har vi i $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO(s)}$
- A. Kun elektronparbindinger (kovalente bindinger).
- B. Kun ioniske bindinger.
- C. Ingen av dem.
- D. Både ioniske- og elektronparbindinger.
16. Hvilken elektronpargeometri og struktur (molekylgeometri) er det rundt sentralatomet i forbindelsen BrF_5 i følge VSEPR-teorien ?
- A. Plankvadratisk pyramidal elektronpar- og molekylgeometri
- B. Kvadratisk bipyramidal (oktaedrisk) elektronpargeometri og plankvadratisk pyramidal molekylgeometri
- C. Plankvadratisk pyramidal elektronpargeometri og kvadratisk bipyramidal molekylgeometri
- D. Ingen av de over

Oppgave 2 (16 poeng)

- A. Sølvttøy som kommer i kontakt med egg blir raskt misfarget av sølvsulfid, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$. Sølv oksideres langsomt av oksygen i luft og vann. Sølvsulfidbelegget dannes i neste runde ved at hydrogensulfid (dannet ved nedbryting av proteiner i egg) reagerer med $\text{Ag}^+(\text{aq})$ og felles som $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$.

1. Skriv balansert reaksjonslikning for oksidasjon av sølv ved reaksjon med oksygen i vann (oksygenet reduseres til vann).
2. Beregn standard cellespenning for reaksjonen i punkt 1.
3. Skriv balansert reaksjonslikning for oksidasjon av sølv ved reaksjon med hydrogensulfid og oksygen under dannelse av sølvsulfid.

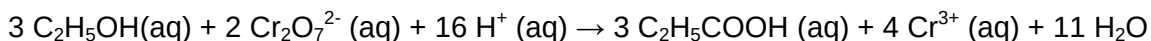
Siden Ag_2S er en tungtløselig forbindelse, har likningen i punkt 3 en annen cellespenning enn likningen i punkt 1 (til tross for at selve redoks-delen av likningen er svært lik) Reduksjonspotensialet til Ag/Ag^+ når sølv inngår i forbindelsen Ag_2S er minus 0,56 volt.

4. Beregn standard cellespenning, E^0_{celle} , for reaksjonen i punkt 3.
5. Hvordan forholder resultatene i punkt 2 og 4 seg i forhold til det du vet om forskyving av likevekter i følge Le Chateliers prinsipp?

For å fjerne sølvsulfidbelegg på gamle mynter kan man feste mynten i en klemme og senkes den ned i en NaOH -løsning. Mynten koples til en strømkilde. Den andre elektroden, en karbonstav som bare leder strøm og ikke reagerer med andre forbindelser, senkes ned i samme beholder og strømmen slås på.

6. Hvilken vei må elektronene vandre for at denne elektrolysen skal kunne fjerne sulfidbelegget på sølvmynten; mot grafittstaven eller mot mynten ?

- B. Når politiet mistenker en bilfører for promillekjøring, må vedkommende ta en såkalt alko-test, som innebærer at alkohol i pusten vil føre til en fargereaksjon i alkometeret. Metoden er basert på at etanol oksideres til eddiksyre når luften ledes gjennom en sur løsning av dikromat, og $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ [orange farge] reduseres til $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ [grønn farge]. Likningen for denne reaksjonen er



Standard reduksjonspotensial for eddiksyre/etanol er pluss 0,06 volt.

1. Hva er oksidasjonstallet til krom-atomene i dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ?
2. Ionet dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) dominerer dersom løsningen er sur. I basisk miljø vil dikromat omdannes til kromat $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$. Skriv en balansert reaksjonslikning for

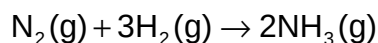
omdannelse av dikromat til kromat (det er ellers bare H^+ , OH^- og/eller H_2O som trenger å inngå i likningen)

3. Beregn standard E^0_{celle} for reaksjonen i alkometeret.
4. Hva er verdien av E_{celle} dersom konsentrasjonen av etanol, eddiksyre, dikromat og kromat alle er 1,0M og $\text{pH} = 4$ ved en temperatur på 298K ?

Oppgave 3 (13 poeng)

A. Framstilling av ammoniakk

1. Hva er likevektskonstanten ved 25°C for den industrielt viktige reaksjonen



$$\begin{array}{ll} S_{\text{N}_2}^{\circ} = 191,61 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} & \Delta H_{\text{f},\text{N}_2}^{\circ} = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ S_{\text{H}_2}^{\circ} = 130,68 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} & \Delta H_{\text{f},\text{H}_2}^{\circ} = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ S_{\text{NH}_3}^{\circ} = 192,45 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} & \Delta H_{\text{f},\text{NH}_3}^{\circ} = -46,11 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array}$$

2. Hva er trykket i bar (1 bar = 100 000 Pa) av henholdsvis nitrogen, hydrogen og ammoniakk ved 25°C dersom deres molare konsentrasjoner er:

$$[\text{N}_2] = 1,500 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad [\text{H}_2] = 0,5000 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad [\text{NH}_3] = 0,5000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Du kan anta at alle gassene oppfører seg tilnærmet ideelt.

[Tips: For å få ut trykkene i Pa må du bruke SI-enheter hele veien.]

3. Er reaksjonen over mellom nitrogen og hydrogen spontan ved 25°C dersom trykkene av de tre gassene er de samme som i punkt 2? Dersom du ikke fikk til punkt 2 kan du finne på dine egne verdier for trykkene! Når trykkene brukes i oppgaven skal enheten være bar.

B. Vann

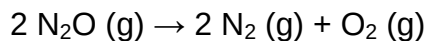
1. Hva er kokepunktet til vann i °C ved et atmosfæretrykk på 0,3346 bar (svarer til trykket på Mount Everest)? Bruk at:

$$\begin{array}{ll} S_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\circ} = 69,91 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} & \Delta H_{\text{f},\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\circ} = -285,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ S_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{\circ} = 188,83 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} & \Delta H_{\text{f},\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{\circ} = -241,82 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array}$$

[Tips: En væske koker når trykket av dampen i likevekt med væsken er like stort som atmosfæretrykket.]

Oppgave 4 (10 poeng)

- A. Ved høy temperatur vil dinitrogenoksid brytes ned til nitrogen og oksygen i henhold til reaksjonslikningen

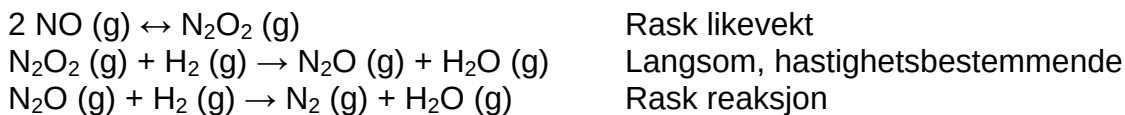


Målinger av konsentrasjonen av N_2O som funksjon av tiden gir følgende data:

Tid (sekunder)	$[\text{N}_2\text{O}]$ (Molar)
0	0,250
90	0,201
180	0,167
270	0,143
360	0,126
450	0,112

1. Plot data i et koordinatsystem med passende parametre langs aksene for å avgjøre om reaksjonen er 1. eller 2. orden med hensyn på reaktanten N_2O .
2. Skriv ned uttrykket for hastighetsloven for reaksjonen.
3. Finn hastighetskonstanten k for reaksjonen.

- B. Gitt følgende mekanisme for reaksjon mellom nitrogenoksid og hydrogen

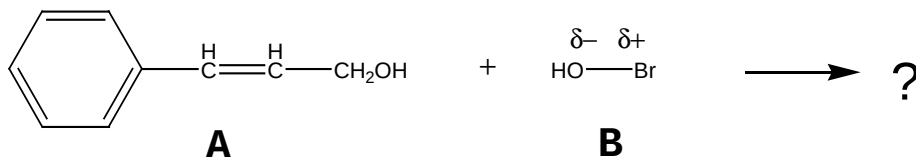
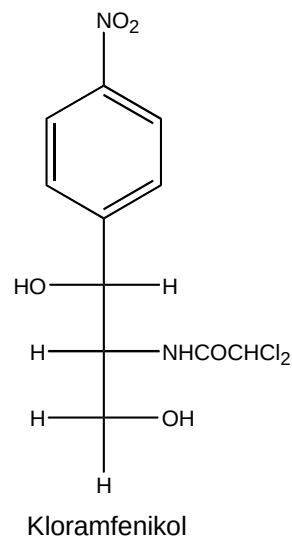


1. Skriv balansert reaksjonslikning for totalreaksjonen.
2. Hvilke(n) forbindelse(r) er mellomprodukter ?
3. Skriv ned hastighetsloven for det hastighetsbestemmende trinnet

Oppgave 5 (15 poeng)

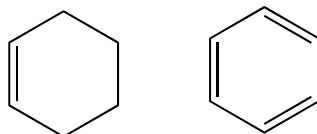
A. Kloramfenikol er et antibiotikum som har god aktivitet mot et bredt spektrum av bakterieinfeksjoner

1. Tegn av strukturformelen til kloroamfenikol, sett ring rundt de funksjonelle gruppene og angi hva de kalles.
2. Sett kryss ved de kirale karbonatomene og angi om de har R- eller S-konfigurasjon.
3. Kloramfenikol spaltes i en basisk vannløsning. Skriv reaksjonsligningen for spaltingen.
4. Det første trinnet i en industriell produksjon av kloroamfenikol er en addisjon av underbromsyrling (**B**) til kanelalkohol (**A**). Skriv reaksjonsligning for denne reaksjonen. Gi en forklaring på hvorfor brom adderes spesifikt til ett av de to aktuelle karbonatomene i sidekjeden.

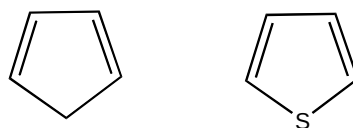


B. Følgende to forbindelser reagerer ulikt med brom.

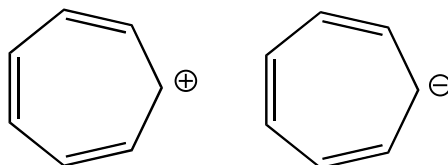
1. Hva kalles de to reaksjonstypene og hva er grunnen til at forbindelsene reagerer så forskjellig? Tegn formeler for produktene som viser stereokjemien hvor det er relevant.



2. Hvilken av følgende to forbindelser er mest stabil? Forklar kortfattet. Hva skjer med den minst stabile?



3. Hvilken av følgende ioner er mest stabil? Forklar kortfattet.

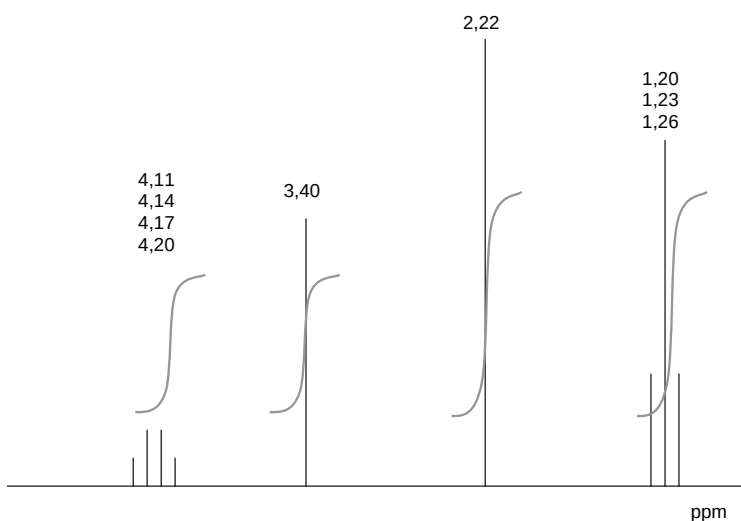


Oppgave 6 (10 poeng)

En forbindelse **A** er funnet å ha en molekylvekt på 130 og inneholder 55,4% C, 36,7% O og 7,7% H.

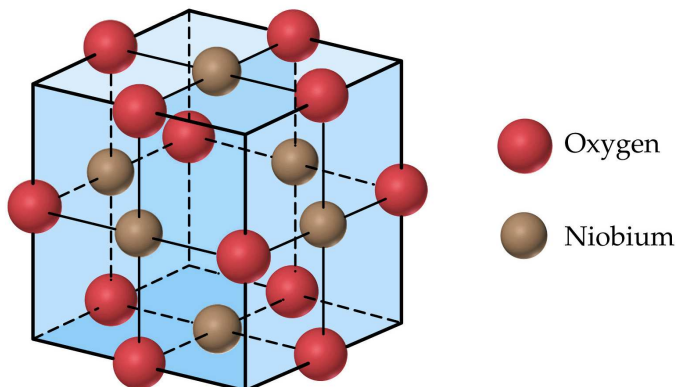
Forbindelsen gir et rødbrunt bunnfall med 2,4-dinitrofenylhydrazin (2,4-D) men reagerer ikke med ammoniakalsk sølvnitrat. Ved oppvarming i surt miljø spaltes **A** og danner to forbindelser. Den ene av dem er etanol. Forbindelse **A** har to kraftige absorpsjonstopper i IR-spekteret rundt 1725 cm^{-1} men har ingen bred topp over 3100 cm^{-1} . ^1H NMR-spekteret av forbindelse **A** er vist under.

1. Hva er molekylformelen til **A** fra elementanalysen ?
2. Bruk oppgitte spektroskopidata til å utlede strukturformelen for forbindelsen **A**.
3. Forklar hvilke grupper av toppler i ^1H NMR-spekteret som tilhører de ulike atomene i forbindelse **A**.



Oppgave 7 (10 poeng)

Niobiumoksid krystalliserer med følgende kubiske enhetscelle i krystallen:



1. Hvor mange niobiumatomer og oksygenatomer er det per enhetscelle ?
2. Hva er formelenheten til niobiumoksid (Niobium har symbol Nb)?
3. Hva er oksidasjonstallet/ladningen til niobium ?

Et røntgendiffraktogram (kobberstråling, bølglengde $\lambda = 1,5418\text{\AA}^\dagger$) har sin første topp ved vinkel $2\theta = 21,10^\circ$ (altså at $\theta = 10,55^\circ$)

4. Hvilken lengde på kantene i enhetscellen tilsvarer dette (målt i ångstrøm, $\text{\AA}$)?

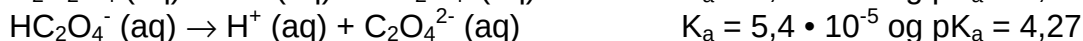
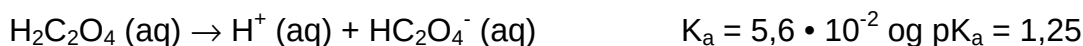
Antatt at de 4 niobium-ionene som ligger i samme plan (for eksempel det horisontale planet i midten på figuren over) akkurat berører hverandre langs linjen mellom sentrum for de ulike niobium-ionene. Anta videre at niobium-ionene og oksygenionene også ligger helt inntil hverandre. [Hvis du ikke klarte å finne cellekantene i oppgavens punkt 4 kan du i det videre anta at de er $4,5\text{\AA}$ lange]

5. Beregn ioneradien til niobium-ionet
6. Beregn ioneradien til oksygen-anionet O^{2-}

[†] Lengdeenheten $1\text{\AA} = 10^{-10}$ meter.

Oppgave 8 (10 poeng)

Oksalsyre er en toprotisk syre med følgende syrekonstanter:



Innholdet av Ca^{2+} i en vannløsning ble analysert etter følgende skjema (punktene I – V)

(I) Det tilsettes litt syre (ikke oksalsyre!) slik at løsningen blir sur med pH rundt 1,25.

1. Hva er det som kan felle ut dersom løsningen blir for basisk?

(II) Det tilsettes et par dråper med indikatoren metylrødt

2. Hvilken farge har løsningen nå ?

(III) Det tilsettes natriumoksalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) i overskudd. Videre tilsettes det litt fast urea [base med molekylformel $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$]. Løsningen varmes til kokepunktet. Urea reagerer med vann og danner CO_2 og ammoniakk. Løsningen skifter farge til gul samtidig med at det felles ut relativt tungtløselig kalsiumoksalat i løpet av 10-15 minutter.

3. På hvilke(n) form(er) foreligger det meste av oksalsyre/oksalat før urea tilsettes (altså før punkt III) ?

4. Skriv reaksjonslikning for reaksjon mellom urea og vann.

5. Hvorfor skifter løsningen farge ?

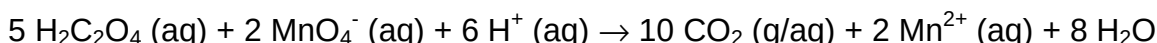
6. Hva betyr det som skjer i punkt (III) for oksalsyre/oksalat-likevekten ?

7. Skriv formelen til kalsiumoksalat

(IV) Den varme løsningen filtreres og det oppsamlede kalsiumoksalatet vaskes grundig med kaldt vann for å fjerne overskudd av $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ioner. Det filtrerte vannuløselige kalsiumoksalatet løses deretter i varm 0,1M svovelsyre.

8. Skriv balansert reaksjonslikning for oppløsning av kalsiumoksalat med svovelsyre.

(V) Mengden av oksalsyre/oksalat bestemmes ved en såkalt reoks-titrering hvor KMnO_4 brukes som oksidasjonsmiddel. Kaliumpermanganat reduseres fra den sterkt lillafargede $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$ til fargeløs/lys rosa $\text{Mn}^{2+} (\text{aq})$, samtidig med at oksalsyre oksideres til CO_2 :



En 25,00 mL prøve av vannløsningen krevde 27,41 mL med 0,0025M KMnO_4 løsning for å komme til omslagspunktet.

9. Hvilken konsentrasjon av $\text{Ca}^{2+} (\text{aq})$ har vannprøven ?

Tabellverdier og formler

Konstanter

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

Nernst likning

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

Braggs lov

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

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

Termodynamiske sammenhenger

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

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

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K$$

Integrerte hastighetslover :

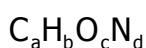
1. ordens reaksjon

$$\ln [A] (t) = \ln [A]_0 - k t$$

2. ordens reaksjon

$$1 / [A] (t) = 1 / [A]_0 + k t$$

Antall dobbeltbindingsekvivalenter:



$$DBE = \frac{(2a + 2) - (b - d)}{2}$$

Utvalgte omtrentlige ^1H -frekvensområder i NMR :

Metylgrupper $-\text{R}-\text{CH}_3$ 0,8 – 1,2 ppm

Metylengrupper $-\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}-$ 1,0 – 1,5 ppm

Methingrupper $-\text{R}-\text{C}(\text{R})\text{H}-\text{R}-$ 1,2 – 1,8 ppm

$-\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-$ (eter) 2,5 – 3,5 ppm

$-\text{R}-\text{CXH}_2$ hvor X=halogen 2 – 4 ppm

$-\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C/O}$ (keton, ester) 3 – 5 ppm

Aromatiske protoner 6 – 9 ppm

Utvalgte omtrentlige IR-frekvenser:

O–H : 3500 – 3000 cm^{-1}

N–H : 3300 – 3500 cm^{-1} samt ved $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$

C–H : 3000 – 2900 cm^{-1}

$\text{C}\equiv\text{C}$: $\sim 2250 \text{ cm}^{-1}$

$\text{C}=\text{C}$: $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$

$\text{C}=\text{O}$: 1600–1800 cm^{-1}