

Norsk finale for uttak til den



41. internasjonale kjemiolympiaden i Cambridge, England, 18.-27. juli 2009



Fredag 3. april 2009

Tid: 180 minutter

Hjelpemidler: Lommeregner og Tabeller i kjemi

Maksimal poengsum: 100 poeng

Oppgavesettet er på 13 sider medregnet forsiden og har 8 oppgaver

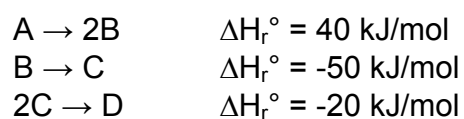
Besvarelsen føres på egne ark. Du kan beholde oppgaveheftet.

Oppgave 1 (14 poeng)

- 1) Magnetit har formelen Fe_3O_4 . Det består av jern(II)oksid og jern(III)oksid. I hvilket forhold finnes jern(II) ioner og jern(III) ioner i magnetit?

A) 1:1
B) 1:2
C) 2:3
D) 3:2

- 2) Gitt følgende tre reaksjoner:



ΔH_r° for reaksjonen $\text{D} + \text{A} \rightarrow 4\text{C}$ blir da

A) -100 kJ/mol
B) -60 kJ/mol
C) -40 kJ/mol
D) 100 kJ/mol

- 3) Gitt gassfasereaksjonen $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{NOCl} (\text{g})$, $\Delta H_r^\circ = -38 \text{ kJ/mol}$. Dersom aktiveringsenergien for reaksjonen fra venstre mot høyre er 62 kJ/mol, hva er da aktiveringsenergien for reaksjonen fra høyre mot venstre?

A) 24 kJ/mol
B) - 24 kJ/mol
C) 100 kJ/mol
D) - 100 kJ/mol

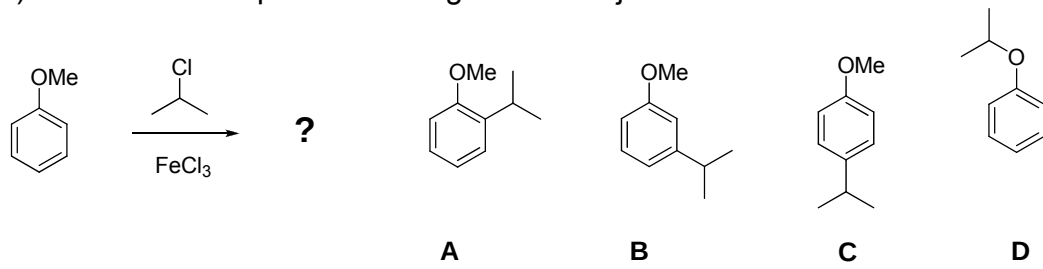
- 4) Hvor mange isomere stoffer finnes det med molekylformel $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$?

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

- 5) Hvilket av følgende molekyler har en T-formet struktur?

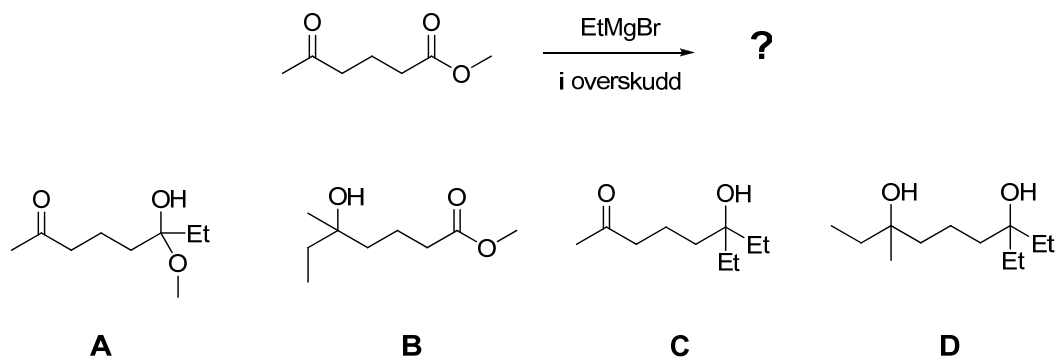
A) NF_3
B) BCl_3
C) ICl_3
D) SO_3

6) Hva er hovedproduktet i følgende reaksjon?



- A) **A**
 B) **B**
 C) **C**
 D) **D**

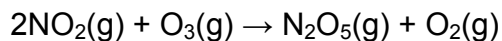
7) Hva er hovedproduktet i følgende reaksjon?



- A) **A**
 B) **B**
 C) **C**
 D) **D**

Oppgave 2 (12 poeng)

Nitrogendioksid og ozon reagerer etter følgende skjema:



- a) Med utgangspunkt i følgende termodynamiske data, beregn ΔH_r° for reaksjonen.

$$\Delta H_f^\circ (\text{NO}_2(\text{g})) = 33 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})) = 11 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{O}_3(\text{g})) = 143 \text{ kJ/mol}$$

ΔS° for reaksjonen er -168 J/K .

- b) Beregn likevektskonstanten for reaksjonen ved 25°C .
c) Hvilken vei forskyves likevekten ved en temperaturøkning?

Gitt følgende kinetikdata for den samme reaksjonen:

$[\text{NO}_2]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$[\text{O}_3]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	r ($\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$)
0,0014	0,0025	$4,8 \cdot 10^{-8}$
0,0021	0,0025	$7,2 \cdot 10^{-8}$
0,0021	0,0050	$1,4 \cdot 10^{-7}$

- d) Hva er reaksjonens orden med hensyn på NO_2 og O_3 ?
e) Skriv ned hastighetsuttrykket for reaksjonen og oppgi benevnningen for hastighetskonstanten.

Følgende to mekanismer er foreslått for reaksjonen:

Mekanisme I	Mekanisme II
$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$ langsom	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$ hurtig
$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$ hurtig	$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$ langsom
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ hurtig	

- f) Diskuter kort om noen av de to mekanismene er i overensstemmelse med svaret i e)

Oppgave 3 (10 poeng)

Du har muntlig eksamen, og læreren din har satt fram noen flasker med kjemikalier på labbenken som han stiller deg noen spørsmål om. Svar på disse spørsmålene.

Følgende flasker:

0,10 M benzosyreløsning pH 5.0

0,10 M $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ -løsning

0,10 M AgNO_3 -løsning

- Tegn Lewisstrukturen til benzosyre, og angi hybridiseringen for C- og O-atomene i benzosyre.
- Vil benzosyreløsningen ha størst bufferkapasitet med hensyn på syre eller base tilsetning? Begrunn kort svaret.
- Hvordan vil pH på benzosyreløsningen endre seg dersom du begynner å tilsette sølvnitratløsningen. Skriv aktuelle reaksjonsligninger og begrunn kort svaret.
- Hva er konsentrasjonen av Fe^{3+} , SCN^- og FeSCN^{2+} i jerntiocyanatløsningen?
- Du blander 100 mL av sølvnitratløsningen og 100 mL av jerntiocyanatløsningen. Beregn konsentrasjon av jerntiocyanat og Fe^{3+} etter at likevekten har innstilt seg på nytt. Er løsningen mer eller mindre rød.

Likevektskonstanter

$$K_{\text{form}}(\text{FeSCN}^{2+}) = 150$$

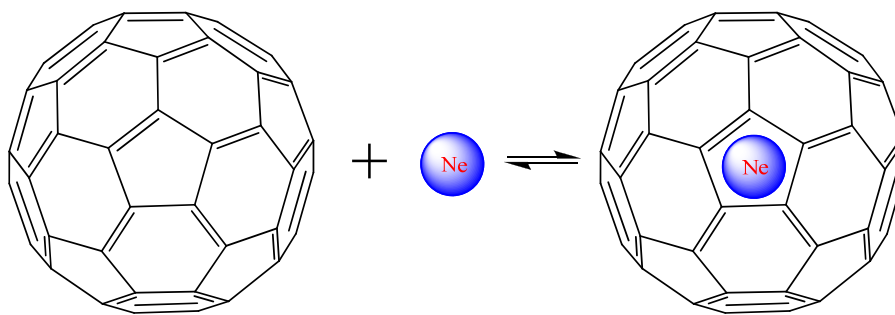
$$K_{\text{sp}}(\text{AgSCN}) = 1,0 \cdot 10^{-12}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{AgC}_6\text{H}_5\text{COO}) = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{\text{a}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 6,5 \cdot 10^{-5}$$

Oppgave 4 (12 poeng)

På skolen har dere lært at edelgassene ikke danner kjemiske forbindelser p.g.a. deres fulle valensskall. Det er en sannhet med modifikasjoner. Linus Pauling, en av det forrige århundres største kjemikere, forutsa eksistensen av edelgassforbindelser på teoretisk grunnlag i 1933. I 1962 ble xenon heksafluoroplatinat, XePtF_6 , syntetisert, og siden den gang har en klart å framstille forbindelser med alle edelgassene. Det er imidlertid ikke kjent noen forbindelser med helium og neon der disse grunnstoffene er *kovalent* bundet til et annet atom. Derimot danner f.eks. edelgassen neon en såkalt *endoedrisk* forbindelse, $\text{Ne}@C_{60}$, med buckminsterfulleren (C_{60}).



(NB! Neonatomet er her *inne* i C_{60} -molekylet!)

I denne oppgaven kan du anta at *alle* spesier oppfører seg som idealgasser. Temperaturen er konstant lik 298.15 K. Volumet til reaksjonsbeholderen er 1,000 liter.

- a) Forbindelsen $\text{Ne}@C_{60}$ er *svakt* destabilisert i forhold til et fritt neonatom og et fritt C_{60} -molekyl, med $\Delta U^\circ = 1,67 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Hva er entalpiforandringen (i $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) for prosessen?

Likevektskonstanten for reaksjonen er $8,233 \cdot 10^{-7}$.

- b) Hva er standard entropiforandringen? Dersom du ikke klarte deloppgave b) kan du bruke $\Delta H^\circ = -1,254 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Entropien til en idealgass er gitt ved Sackur-Tetrodes ligning:

$$S = nR \ln \left(\frac{e^{5/2} V}{n N_A \Lambda^3} \right) \quad , \text{ der } \Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{1/2} \text{ kalles den termiske de Broglie bølgelengden.}$$

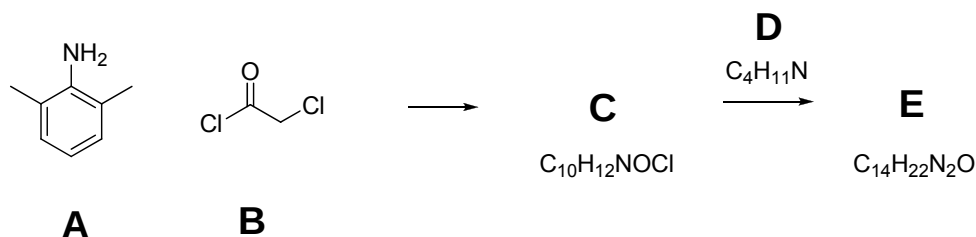
- c) Hvilket alternativ er korrekt for entropien til en gass av Ne@C₆₀-molekyler? Begrunn svaret ditt. Det er ikke nødvendig med noen utregning.

$$\begin{aligned} S_{\text{Ne@C}_{60}}^0 &< n_{\text{Ne@C}_{60}} R \ln \left(\frac{e^{5/2} V}{n_{\text{Ne@C}_{60}} N_A \Lambda_{\text{Ne@C}_{60}}^3} \right) \\ S_{\text{Ne@C}_{60}}^0 &= n_{\text{Ne@C}_{60}} R \ln \left(\frac{e^{5/2} V}{n_{\text{Ne@C}_{60}} N_A \Lambda_{\text{Ne@C}_{60}}^3} \right) \\ S_{\text{Ne@C}_{60}}^0 &> n_{\text{Ne@C}_{60}} R \ln \left(\frac{e^{5/2} V}{n_{\text{Ne@C}_{60}} N_A \Lambda_{\text{Ne@C}_{60}}^3} \right) \end{aligned}$$

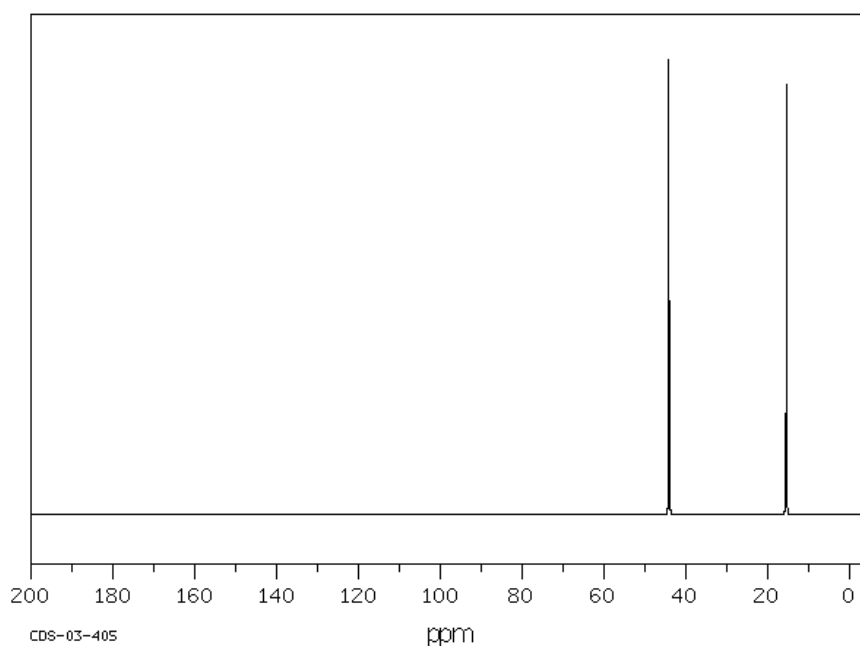
- d) I hvilken retning er reaksjonen spontan dersom $p_{\text{C}_{60}} = 1 \text{ bar}$, $p_{\text{Ne}} = 10 \text{ bar}$ og $p_{\text{Ne@C}_{60}} = 10^{-8} \text{ bar}$?
- e) Hvorfor skjer likevel ikke denne reaksjonen i noen av retningene ved romtemperatur?

Oppgave 5 (12 poeng)

Xylocain[®] er et velkjent lokalbedøvende middel som blant annet brukes mot kløe (brannskader, insektstikk etc.) og hos tannleger. Fremstillingen av Xylocain[®] foregår over to trinn fra 2,6-xyloidin (**A**) og kloracetylklorid (**B**). Summeformel er gitt for mellomproduktet **C**, reagenset **D**, samt Xylocain[®] (**E**). Som hjelp er også ¹³C-NMR spekter av reagenset **D** og ¹H-NMR spekter av Xylocain[®] (**E**) gitt.



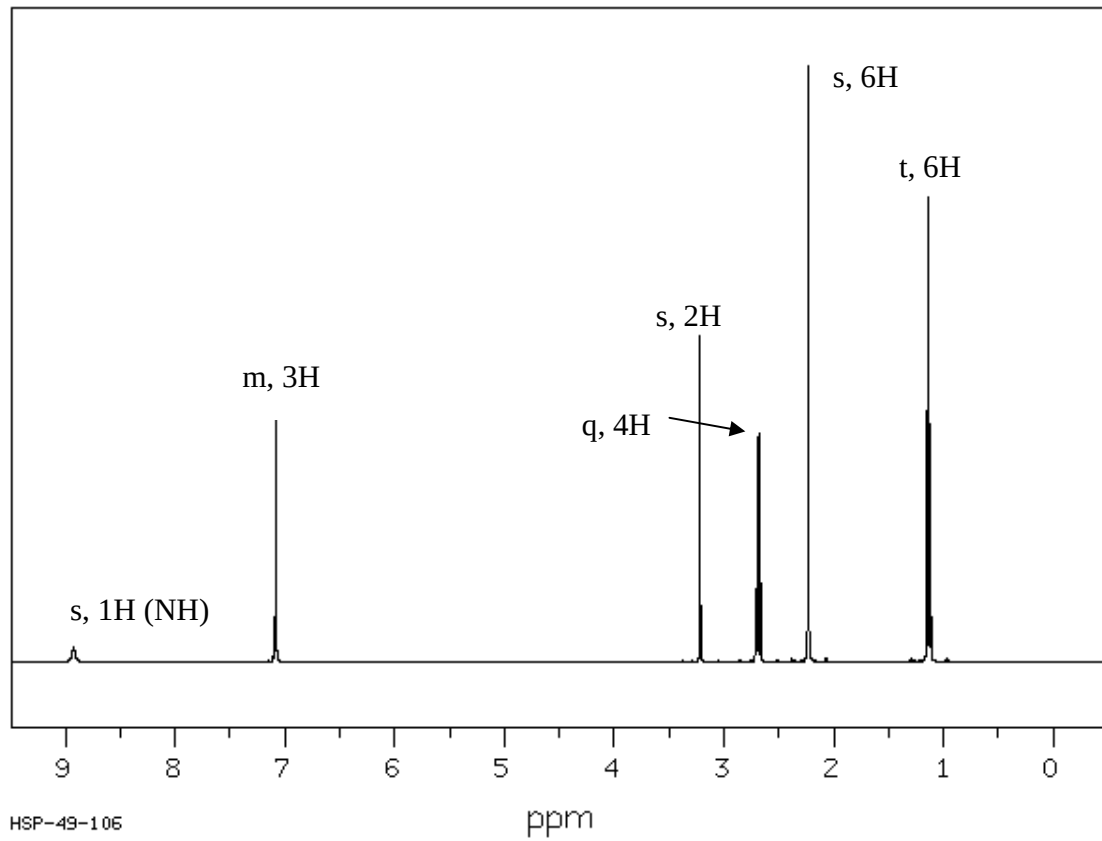
¹³C-NMR spekter av reagens **D**:



- Finn strukturen til reagenset **D** ut fra oppgitt summeformel og ¹³C-NMR spekter. Du får også vite at ¹H NMR spekteret til **D** består av to grupper med topper, i forholdet 2:3 og at de er splittet i henholdsvis en kvartett og triplett.
- Hva er strukturen til mellomproduktet **C**? Hva er biproduktet i denne reaksjonen?

^1H -NMR spekter av Xylocain[®] (**E**):

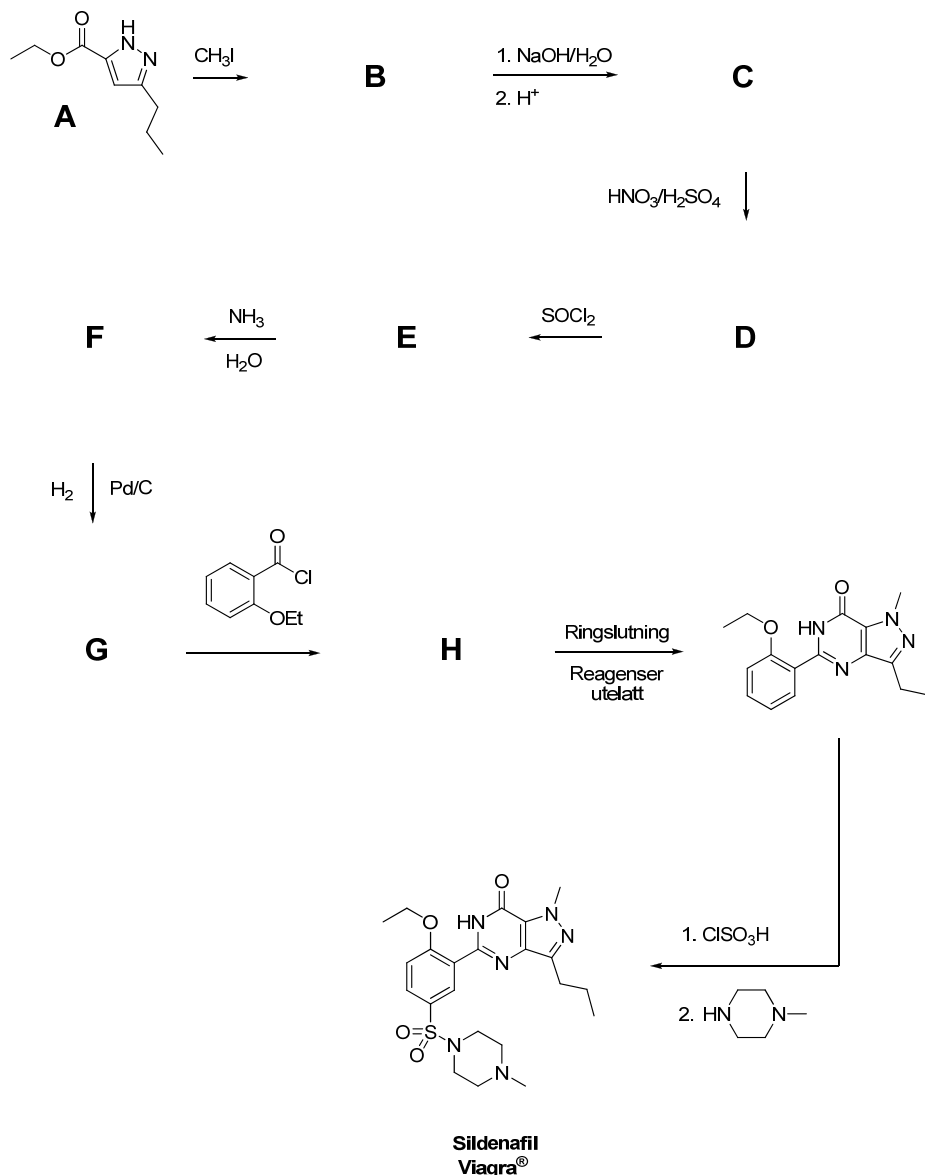
(s = singlett, d = dublett, t = triplett, q = kvartett, m = multippel topp > 4 topper;



c) Hva er strukturen til Xylocain[®] (**E**)?

Oppgave 6 (16 poeng)

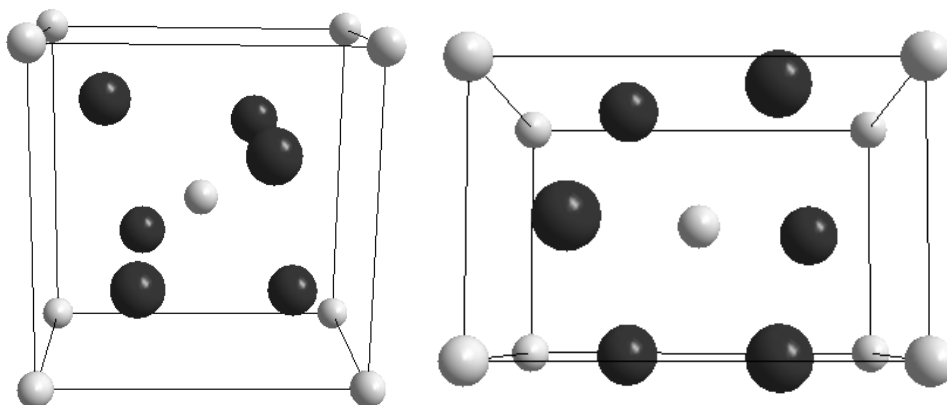
Sildenafil (Viagra®) markedsføres av det amerikanske legemiddelselskapet Pfizer, og er en av verdens mest brukte legemidler. Det selger for over 10 milliarder kroner årlig. Den kan produseres gjennom reaksjonssekvensen vist nedenfor.



- De to siste trinn av syntesen er angitt eksplisitt i oversikten. Ta utgangspunkt i utgangstoffet **A**, strukturen til Sildenafil og finn strukturene av mellomproduktene **A-D**.
- Hva er strukturen til mellomproduktene **E-H**?

Oppgave 7 (12 poeng)

Manganoksid har flere ulike former i fast fase. En form for manganoksid krystalliserer på en måte som vist i bildene under:



Strukturen har et sett med akser der lengdene av $a = b \neq c$. Aksene a , b og c står alle normalt på hverandre (90° vinkel). Et røntgendiffraksjonsopptak av denne strukturen viste to gode topper ved vinklene $2\theta = 20,174^\circ$ og $31,104^\circ$. Disse toppene svarer henholdsvis til akselengdene a og c . Bølgelengden som ble brukt i dette opptaket var $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

- Beregn lengdene på aksene til denne strukturen.
- Bruk bildene av strukturen over til å bestemme antall Mn og O atomer som er i cella. På figuren over er de store mørke kulene oksygenatomer/ioner og de mindre grå kulene er manganatomer/ioner.
- Hva blir den kjemiske formelen for dette manganoksidet? Hvilket oksidasjonstall har Mn i dette oksidet?
- Hvilket koordinasjonstall har Mn mot O i denne strukturen?
- Beregn tettheten til dette manganoksidet. Bruk atommassene $\text{Mn} = 54,94 \text{ g/mol}$, $\text{O} = 16,00 \text{ g/mol}$

Et annet oksid, Mangan(II) oksid, krystalliserer i NaCl-type struktur med oksygen som pakkekule. Oksygenet danner da en kubisk flatesentrert struktur (fcc, ccp) hvor Mn atomene fyller hulrommene. Anta at O-atomene berører hverandre i strukturen. Lengden på cellekantene til denne strukturen er blitt målt til $4.444 \text{ \AA}$.

- Bruk informasjonen over til å beregne radien til O-atomene i denne strukturen basert på de antagelsene som er gjort. Er antagelsene rimelige?

Oppgave 8 (12 poeng)

En elektrokjemisk celle lages ved å sette en sølvstav ned i 100 mL med 0,200M AgNO_3 -løsning sammen med en nikkelstav som står i en 100mL 0,090M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -løsning og kople de to halvcellene sammen. Temperaturen er 25°C under hele eksperimentet.

a) Skriv ned balansert likning for den strømgivende reaksjonen

Standard reduksjonspotensialer for bruk i denne oppgaven:

Ag^+ / Ag	0,80 V
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	-0,25 V

b) Hva er **standard** cellespenning E_{celle}^0 for den tilsvarende reaksjonen under standard betingelser (alle løsninger 1M)?

c) Beregn cellespenningen E_{celle} for den **aktuelle** cellen slik den er beskrevet

Det tilsettes 100mL rent vann til hver av de to elektrodene

d) Beregn den nye cellespenningen E_{celle} etter fortynningen

Anta at reaksjonen så forløper til det stiller seg inn en likevekt.

e) Beregn likevektskonstanten for denne likevekten

f) Beregn konsentrasjonen av Ni^{2+} i nikkelhalvcellen ved likevekt.

Tabellverdier og formler

Konstanter

Faradays konstant : $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

Gasskonstanten : $R = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Plancks konstant : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

Nernst likning

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

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \lg Q \quad , 25^\circ\text{C}$$

Termodynamiske sammenhenger

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

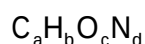
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

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

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

Antall dobbeltbindingsekvivalenter:

(NB! halogen teller som hydrogen)



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

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
Allyl (nabo til dobbeltbinding)	$-\text{C}=\text{C}-\text{CH}-$	1,5 – 2,0 ppm
$-\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C/O}$ (nabo til karbonyl)		2 – 3 ppm
$-\text{R}-\text{CXH}_2$ hvor X=halogen		2 – 4 ppm
$-\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-$ (nabo til eter)		3 – 4 ppm
Vinyl (sitter på dobbeltbinding)	$-\text{C}=\text{C}-\text{H}$	4 – 6 ppm
Aromatiske protoner		6 – 9 ppm
Aldehyd (kan være svakt signal)		9 – 10 ppm

Integrerte hastighetslover :

0. ordens reaksjon	$[A](t) = -k t + [A]_0$
1. ordens reaksjon	$\ln [A](t) = \ln [A]_0 - k t$
2. ordens reaksjon	$1 / [A](t) = 1 / [A]_0 + k t$

Halveringstider :

0. ordens reaksjon	$t_{1/2} = [A]_0 / 2 k$
1. ordens reaksjon	$t_{1/2} = \ln 2 / k$
2. ordens reaksjon	$t_{1/2} = 1 / (k [A]_0)$