

Norsk finale



for uttak til den

42. Internasjonale Kjemiolympiaden 2010 i Tokyo, Japan



The 42nd
International Chemistry Olympiad
2010, Japan

第 42 回 国際化学オリンピック
日本大会 (2010 年)

Dag: Fredag 19. mars 2010

Varighet: 180 minutter.

Hjelpemidler: Lommeregner og "Tabeller og formler i kjemi".

Maksimal poengsum: 100 poeng

Oppgavesettet er på **10** sider (inklusive forsiden) og har **8** oppgaver

SKRIV TYDELIG SÅ DU IKKE MISTER POENG P.G.A. UKLARHETER !!

Besvarelsen føres på egne ark. Du kan beholde oppgaveheftet.

Oppgave 1 (18 poeng, 2 poeng per deloppgave)

Hvert av spørsmålene i denne oppgaven skal besvares ved å angi bokstavkoden til det alternativet som er korrekt. *Kun ett svar* er korrekt for hvert spørsmål.

- 1) Det dannes 100 liter karbondioksidgass (med trykk 0.987 bar og temperatur 50°C) ved fullstendig forbrenning av en gitt mengde pentan. Hvor mye pentan var det?

A) 53,0 gram
B) 64,4 gram
C) 256 gram
D) 342 gram

- 2) For reaksjonen $X + Y \rightarrow Z$ har man funnet følgende data

[X] / M	[Y] / M	Reaksjonshastighet (r) / M s ⁻¹
0,10	0,10	0,020
0,10	0,20	0,080
0,30	0,30	0,540

Hva er hastighetsuttrykket?

A) $r = k [X]^2$
B) $r = k [Y]^2$
C) $r = k [X][Y]$
D) $r = k [X][Y]^2$

- 3) 2,00 mol av H₂ (g) blandes med 2,00 mol I₂ (g) i en 1 liters beholder ved en gitt temperatur. Når likevekt er oppnådd er det dannet 3,50 mol HI. Likevektskonstanten for reaksjonslikningen er

A) 3,70
B) 14,0
C) 56,0
D) 196

- 4) Hvilken av følgende prosesser frigir mest energi?

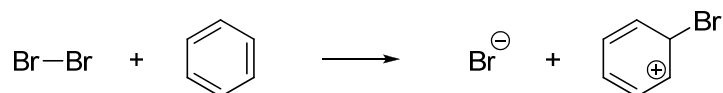
A) $Mg^{2+} (g) + e^- \rightarrow Mg^+ (g)$
B) $Mg^+ (g) + e^- \rightarrow Mg (g)$
C) $Na^{2+} (g) + e^- \rightarrow Na^+ (g)$
D) $Na^+ (g) + e^- \rightarrow Na (g)$

- 5) Hvilke(n) av følgende forbindelser har en lineær struktur?

i) H₂S ii) I₃⁻ iii) NO₂⁻ iv) CO₂

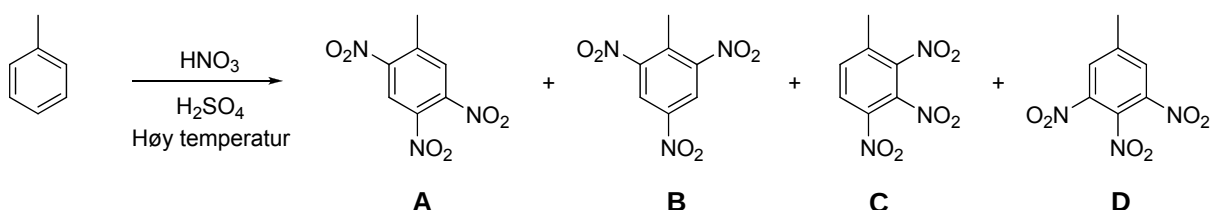
A) i, ii og iii
B) i og iv
C) iv
D) ii og iv

6) Hvilken forbindelse er nukleofil og hvilken er elektrofilen i følgende reaksjon?



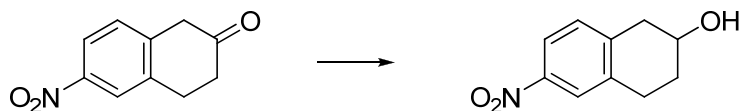
- A) Brom er nukleofil, benzen er elektrofil
- B) Brom er elektrofil, benzen er nukleofil
- C) Begge er nukleofil
- D) Begge er elektrofil

7) Hva er hovedproduktet i denne reaksjonen?



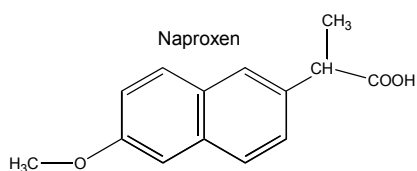
- A) Hovedproduktet er **A**
- B) Hovedproduktet er **B**
- C) Hovedproduktet er **C**
- D) Hovedproduktet er **D**

8) Hvilke reagenser vil utføre følgende transformasjon?



- A) Fe/HCl
- B) H₂O₂
- C) NaBH₄
- D) K₂Cr₂O₇/H₂SO₄

9) Hvor mange C-atomer med sp, sp² og sp³ hybridisering finner du i naproxen, og hvor mange π-bindinger totalt sett i molekylet?



- A) sp = 0, sp² = 11, sp³ = 3, π = 6
- B) sp = 0, sp² = 10, sp³ = 4, π = 5
- C) sp = 1, sp² = 9, sp³ = 4, π = 5
- D) sp = 0, sp² = 11, sp³ = 3, π = 5

Oppgave 2 (12 poeng)

Hydrogensulfid, H_2S , er en svak syre som kan anvendes til selektiv felling av metallioner i kvalitativ analyse ved dannelse av metallsulfider fra en løsning ved å regulere pH.

- a) Skriv balanserte reaksjonslikninger for første og andre protolysetrinn for H_2S .
- b) Skriv balansert reaksjonslikning for den sammensatte reaksjonen (de to trinnene samlet).

- c) Skriv opp likevektsuttrykket for likningen i punkt b)

Syrekonstantene for de to trinnene i punkt a) er:

$$K_{a1} = 9,12 \cdot 10^{-8} \text{ M og } K_{a2} = 1,26 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

- d) Regn ut likevektskonstanten for likningen i punkt b)

For en gitt løsning gjelder at $[\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \text{ M}$, $[\text{Bi}^{3+}] = [\text{Mn}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ og $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. $K_{\text{sp}}(\text{Bi}_2\text{S}_3) = 1,6 \cdot 10^{-72} \text{ M}^5$ og $K_{\text{sp}}(\text{MnS}) = 2,9 \cdot 10^{-13} \text{ M}^2$

- e) Vis ved beregning hvilket av de to metallsulfidene som felles ut ved denne pH.
- f) Beregn brøkdelen av metallionet som ikke utfelles.

pH heves slik at det andre metallsulfidet akkurat begynner å felle ut.

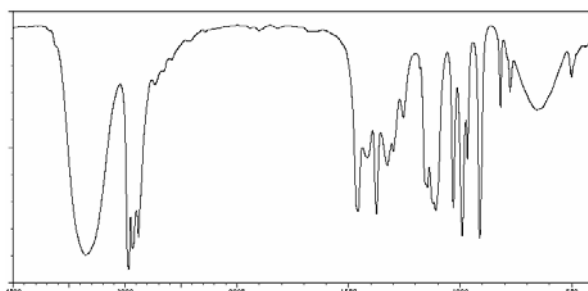
- g) Beregn pH i løsningen når metallsulfidet begynner å felle ut.

Oppgave 3 (10 poeng)

Stoff **A** har et kokepunkt på 100 °C. En elementanalyse gir følgende sammensetning: Karbon: 64.8% Hydrogen: 13.6% Oksygen: 21.6%.

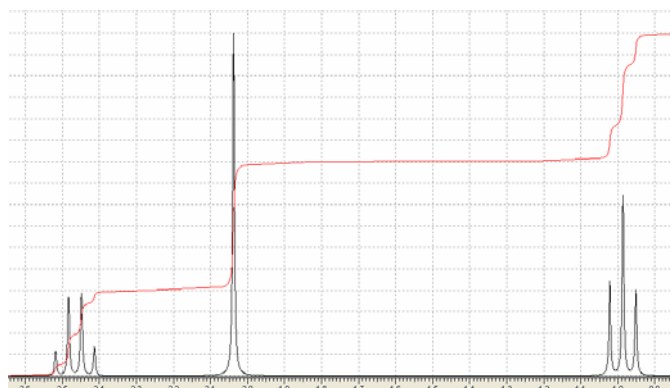
- Angi den empiriske formel for **A**.
- Foreslå en molekylformel for **A** (hint: se på dobbeltbindingsekvivalenten (DBE) for ulike multiplum av empirisk formel)
- Molekylformelen gir anledning til to ulike funksjonelle grupper. Hvilke?

IR-spekteret av forbindelse **A** ser slik ut:



- Hvilken av de to funksjonelle gruppene finnes i forbindelsen?

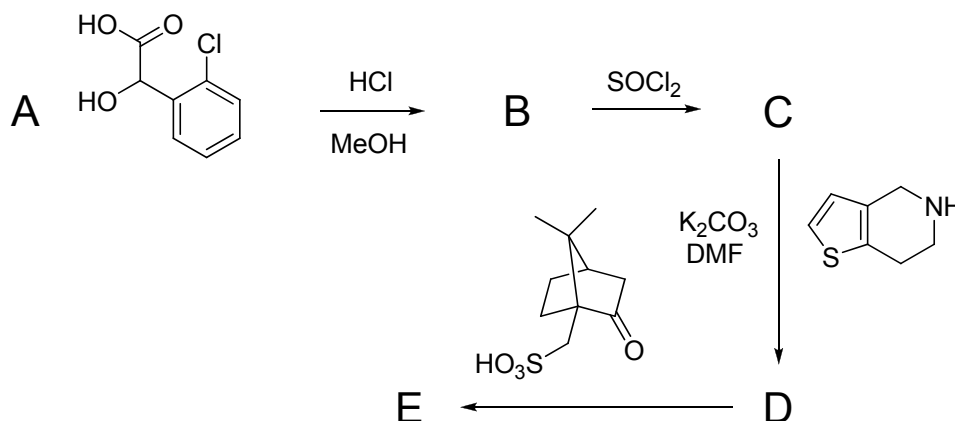
A reagerer med kaliumpermanganat i sur oppløsning og danner forbindelse **B**, som har et lavere kokepunkt enn **A**. Nedenfor ses ¹H NMR-spekteret for **B**.



- Angi med utgangspunkt i NMR-spekteret strukturformel for forbindelse **B**.

Oppgave 4 (14 poeng)

Klopidogrel (Plavix[®]) er en plateaggregasjonshemmer (en type blodfortynnende legemiddel som brukes som forebyggende behandling etter hjerte- og hjerneinfarkt). Det er verdens nest mest solgte legemiddel, markedsføres av farmasigigantene Bristol-Myers Squibb og Sanofi-Aventis, og selger for nærmere 40 milliarder kroner årlig! En syntese av klopidogrel med utgangspunkt i den klorerte mandelsyren **A** er gitt nedenfor.



- Med utgangspunkt i forbindelsen **A** og reagensene gitt i skjemaet, tegn opp strukturene til forbindelsene **B**, **C** og **D**.
- Forbindelsen **D** er klopidogrel på fri (ikke-salt) form. Hvorfor kan klopidogrel danne salter?
- Hvor mange kirale sentra inneholder klopidogrel (**D**)?
- Vil klopidogrel (**D**) laget ved sekvensen ovenfor være optisk aktiv?
- Hvis klopidogrel (**D**) behandles med optisk rent (+)-kamfer-10-sulfonsyre vil den danne saltet **E**. Saltet **E** er egentlig en blanding av to salter. Hvilke to er dette og hvilket forhold har disse to saltene til hverandre (er de enantiomere eller diastereomere)?
- Klopidogrel markedsføres som en ren enantiomer (Plavix[®] er hydrogensulfatsaltet av (+)-klopidogrel). Gitt at saltet **E** kan omkrystalliseres fra aceton, hvordan kan dette evt. brukes i produksjonen av Plavix[®]?

Oppgave 5 (14 poeng)

Introduksjonen av kvantemekanikk i kjemivitenskapen har gitt mange nye begreper og muligheter for forståelse av kjemiske systemer og reaksjoner.

- a) Hva mener vi med kvantisering av et systems energi?
- b) Hvorfor er energien til en partikkel-i-boks kvantisert, og hva er energiforskjellen mellom grunntilstanden ($n=1$) og første eksiterte energinivå ($n=2$) for en fri partikkel med masse m i en endimensjonal boks med dimensjon L ?

Energinivåene i et hydrogenatom er også kvantisert, og elektronenes tilstand kan spesifiseres med fire ulike *kvantetall*.

- c) Nevn de fire ulike kvantetallene, hvilke verdier de kan anta og forklar kort hvilken fysisk tolkning de ulike kvantetallene har.

Valensbindingsteori er en av flere kjemiske teorier som har utspring i kvantemekanikken.

- d) Skriv valensbindingsbølgefunksjonen for et H_2 -molekyl.

Molekylorbitalteorien er den mest brukte kvantemekaniske teorien i kjemien, og er nesten enerådene som grunnlag for de mest nøyaktige og ressurskrevende beregningene.

- e) Skisser et energinivådiagram for B_2 -molekylet og C_2 -molekylet og sett navn på de ulike orbitalene.
- f) Hvilket molekyl har lengst binding?
- g) Vil B_2 eller C_2 ha et netto magnetisk moment? Forklar i såfall hvorfor.

Opppgave 6 (6 poeng)

Gitt Latimerdiagrammet for jern i sur løsning, samt for cyanidløsninger med jern ved standardbetingelser.

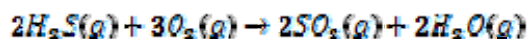
+III		+II		0
Fe^{3+}	0.771	Fe^{2+}	-0.44	Fe
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	0.361	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	-1.16	

- a) Beregn reduksjonspotensialet for halvreaksjonen $[Fe(CN)_6]^{3-} + 3e^- \rightarrow Fe + 6CN^-$
- b) Bruk diagrammet til å beregne likevektskonstanten for reaksjonen $Fe^{2+}(aq) + 6CN^-(aq) \leftrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(aq)$

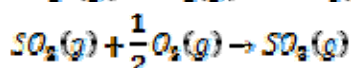
Oppgave 7 (14 poeng)

Hydrogensulfid (H_2S) er en illeluktende gass som dannes ved anaerob oksidasjon av organisk materiale, og som også finnes i vulkanske gasser og naturgass. I denne oppgaven skal vi se nærmere på en nyttig anvendelse av hydrogensulfid, nemlig i produksjon av svovelsyre. Svovelsyre er det største industrikjemikaliet i verden målt etter produksjonsvolum (165 millioner tonn per år (2001)).

Hydrogensulfid omsettes til svovelsyre i en tretrinns prosess, der de to første trinnene er:



$$\Delta H^\circ_1 = ?$$



$$\Delta H^\circ_2 = -99 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Termodynamiske data:

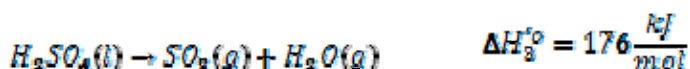
$$\Delta H^\circ_f(\text{SO}_2) = -297 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) = -242 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{S}) = -21 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

- a) Beregn standard reaksjonsentalpien (ΔH°_1) for det første trinnet.

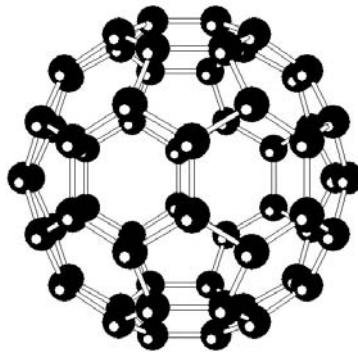
Standard reaksjonsentalpien (ΔH°_3) for spalting av svovelsyre til svoveltrioksid og vanndamp, d.v.s. for den omvendte reaksjonen av det tredje trinnet i dannelsen av svovelsyre fra hydrogensulfid og oksygen, er



- b) Vis hvordan du kan kombinere de tre enkelt-trinnene i prosessen for dannelse av svovelsyre fra hydrogensulfid og oksygen slik at du får en totallikning for reaksjonen.
- c) Bruk blant annet resultatene fra a) og b) til å finne (ΔH°) for dannelsen av 1 mol H_2SO_4 fra hydrogensulfid og oksygen? [Dersom du ikke klarte deloppgave a) kan du bruke $\Delta H^\circ_1 = -980 \text{ kJ/mol}$.]
- d) Likevektskonstanten for det tredje trinnet er $5,474 \cdot 10^{15}$ ved 25°C . Hva er ΔS° for dette trinnet?
- e) Hva er entropiforandringen i *omgivelsene* ved dannelse av 1 mol svovelsyre fra hydrogensulfid og oksygen? Temperaturen i omgivelsene er 25°C . [Dersom du ikke klarte deloppgave c) kan du bruke $\Delta H^\circ = -400 \text{ kJ/mol}$.]
- f) Standard endringen i *universets* entropi ved dannelse av 1 mol svovelsyre fra hydrogensulfid og oksygen er 854 J/K . Dersom trykket av hydrogensulfid er 1 bar og volumet av reaksjonsbeholderen er 1 m^3 , hvor mange *molekyler* oksygen må være til stede for at reaksjonen skal være spontan ved 25°C ? Du kan behandle oksygen som en idealgass.

Opppgave 8 (12 poeng)

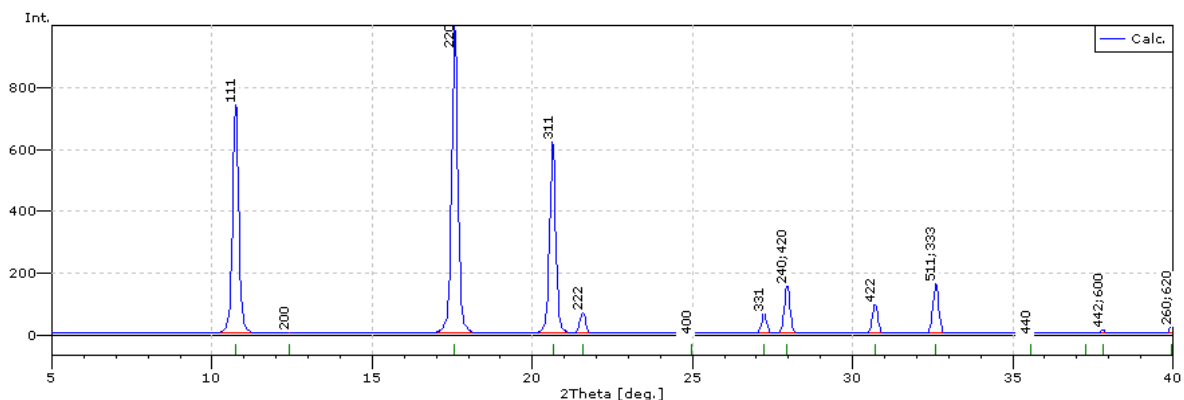
Noen nanomaterialer er som skapt til å leke med. C_{60} danner nær perfekte kuler og krystalliserer etter prinsippet om kulepakking.



Hvor mange atomer er det i ett C_{60} molekyl?

a) Hva slags krefter er det mellom kulene av C_{60} i en fast krystall av disse kulene?

En undersøkelse av materialet ved hjelp av røntgendiffraksjon med $Cu\alpha$ -stråling ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) ga diffraksjonsmønsteret vist under.



Diffraksjonsmønsteret viser at (100) toppen ikke eksisterer. Denne hadde ellers angitt avstanden på enhetscellen langs x -aksen. Derimot finnes (200) toppen ved posisjonen $2\theta = 12.400^\circ$. Denne toppen angir halve lengden av enhetscellen langs x -aksen. En videre analyse av diffraksjonsmønsteret viser at krystallen har kubisk symmetri.

- b) Beregn størrelsen på enhetscellen ut fra informasjonen fra diffraksjonsanalysen. C_{60} kulene bygger opp krystallen etter tettteste kulepakkingsprinsippet.
- c) Skisser enhetscellen til en kubisk tettteste kulepakking (ccp). Denne er også kjent under navnet flatesentrert kubisk (fcc).
- d) Hvor mange C-atomer er det i en enhetscellen av denne strukturen?
- e) Hva er tettheten til C_{60} krystallen?
- f) I en slik flatesentrert struktur vil pakkekulene berøre hverandre langs flatediagonalen. Dette kan brukes til å beregne størrelsen til et C_{60} molekyl. Hvor stort er det?

Tabellverdier og formler

Konstanter

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

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

$R = 0,08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

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

Nernsts ligning

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

Braggs lov

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (n=1)$$

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)

$$C_a H_b O_c N_d \quad DBE = \frac{(2a + 2) - (b - d)}{2}$$

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 $t_{1/2} = 1 / (k [A]_0)$