

Norsk finale



til den
44. Internasjonale Kjemiolympiaden 2012
i Washington DC, USA



Dag: Fredag 23. mars 2012

Varighet: 180 minutter.

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

Maksimal poengsum: 100 poeng.

Oppgavesettet er på **11** sider (inklusive forsiden og formelark)
og har **8** oppgaver

SKRIV TYDELIG SÅ DU IKKE MISTER POENG PGA UKLARHETER !!

Besvarelsen føres på egne ark. Du kan beholde oppgaveheftet.

Oppgave 1 (18 poeng)

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.

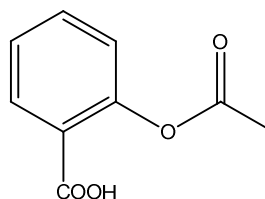
- 1) Airbager i biler inneholder blant annet saltet natriumazid – NaN_3 (s) – som spaltes til rene grunnstoffer i en lynrask reaksjon utløst ved kollisjon. Anta at 50% av airbagens volum fylles av gassen dannet ved spalting av natriumazid. Hvor mange gram natriumazid trengs til å fylle en 50 liters airbag med 2 atmosfærers trykk ved 25 °C?

- A) 44,2 gram
- B) 88,4 gram
- C) 132,6 gram
- D) 176,8 gram

- 2) Hvilken geometri har molekylet IF_4^- ?

- A) Trigonal pyramidalt
- B) Plan triangulær
- C) Kvadratisk plan
- D) Tetraedrisk

- 3) Hvor mange C-atomer med sp , sp^2 og sp^3 hybridisering finner du i aspirin, og hvor mange π -bindinger totalt sett i molekylet?



- A) $\text{sp} = 0$, $\text{sp}^2 = 7$, $\text{sp}^3 = 2$, $\pi = 4$
- B) $\text{sp} = 0$, $\text{sp}^2 = 8$, $\text{sp}^3 = 1$, $\pi = 5$
- C) $\text{sp} = 1$, $\text{sp}^2 = 6$, $\text{sp}^3 = 1$, $\pi = 4$
- D) $\text{sp} = 0$, $\text{sp}^2 = 8$, $\text{sp}^3 = 0$, $\pi = 5$

- 4) I en gravimetrisk analyse har du felt ut sølvklorid, og du må få vasket bort urenheter før du veier bunnfallet. Hvilken av følgende løsning bør du bruke til vasking for å få mest nøyaktig resultat?

- A) Destillert vann
- B) 0,10 M NaCl
- C) 0,10 M NaNO_3
- D) 0,20 M NaCH_3COO

- 5) Bly krystalliserer i flatesentrert kubisk enhetscelle med kantlengde $495 \cdot 10^{-12}$ m. Atomradius til bly blir da

- A) $175 \cdot 10^{-12}$ m

- B) $248 \cdot 10^{-12}$ m
- C) $350 \cdot 10^{-12}$ m
- D) $495 \cdot 10^{-12}$ m

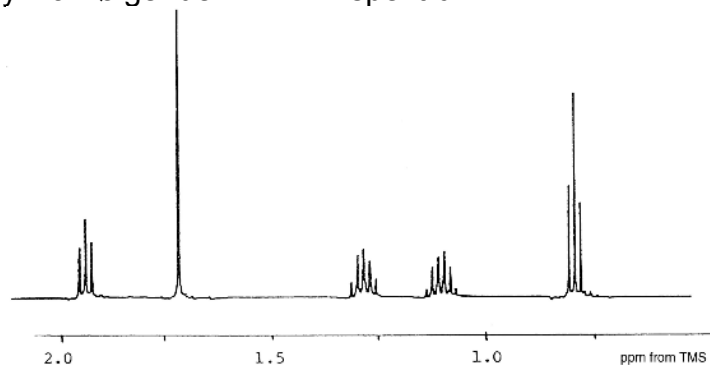
6) Du har følgende fire løsninger

- i) 0,10 M CH_3COOH
- ii) 0,10 M NaCH_3COO
- iii) 0,10 M HCl
- iv) 0,10 M NaOH .

Hvilken av følgende blandinger gir **ikke** en bufferløsning?

- A) 2 mL i) + 1 mL iv)
- B) 1 mL i) + 1 mL ii)
- C) 2 mL ii) + 1 mL iii)
- D) 2 mL ii) + 1 mL iv)

7) Hvilket molekyl har følgende ^1H -NMR spektrum



- A) 1-heksanal
- B) 2-heksanon
- C) 3-pentanon
- D) 2-heksanol

8) Hvilken av følgende løsninger er fargeløs?

- A) ZnCl_2 (aq)
- B) CrCl_3 (aq)
- C) NiCl_2 (aq)
- D) CoCl_2 (aq)

9) Sølvisioner, Ag^+ , tilsettes i en løsning som inneholder $[\text{Br}^-] = [\text{Cl}^-] = [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{AsO}_4^{3-}] = 0,1$ M. Hvilket av følgende salter vil felles ut først?

- A) AgBr ($K_{\text{sp}} = 5,0 \cdot 10^{-13}$)
- B) AgCl ($K_{\text{sp}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$)
- C) Ag_2CO_3 ($K_{\text{sp}} = 8,1 \cdot 10^{-12}$)
- D) Ag_3AsO_4 ($K_{\text{sp}} = 1,0 \cdot 10^{-22}$)

Oppgave 2 (10 poeng)

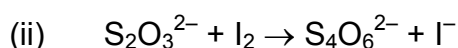
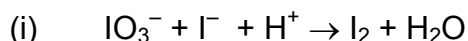
A. Syre-base-kjemi

Vi løser opp 2,68 g ammoniumklorid i vann og fortynner til et volum på 500 mL.

- Vi leder inn 0,0995 mol ammoniakk til $\text{pH} = 9,55$. Hva slags løsning blir dette? Begrunn svaret.
- Hva blir pH hvis vi tilsetter 0,20 mol HCl til løsningen i a)?

B. Redokskjemi:

- c) Balanser følgende likninger:



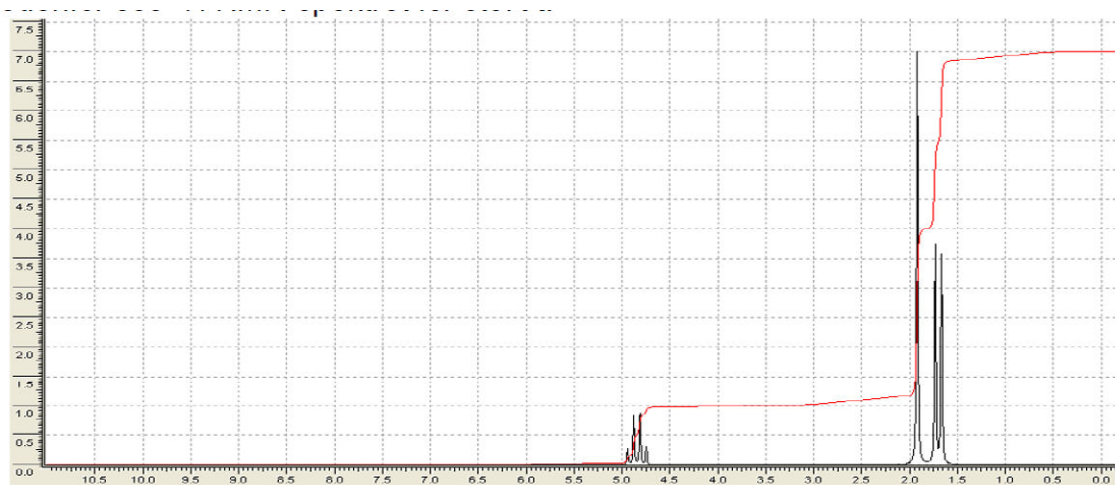
Vi kan bruke tiosulfattitrering til å bestemme innholdet av kaliumjodat i en løsning ved først å tilsette kaliumjodid i overskudd. Kaliumjodatløsningen er sur, og volumet er 25,0 mL. Konsentrasjonen av standardløsningen av natriumtiosulfat er 0,0977 M.

- d) Regn ut massen av kaliumjodat i kaliumjodatløsningen, når forbruket av standardløsningen var 24,45 mL ved endepunktet i titreringen.

Oppgave 3 (10 poeng)

En forbindelse **A** består av 45,3 % karbon og 6,6 % hydrogen i tillegg til halogen og oksygen. Et massespekter av forbindelsen har to topper med M/Z -verdi 106 og 108 i relativt forhold 3:1. **A** gir et rødbrunt bunnfall ved tilsetting av en løsning med 2,4-dinitrofenylhydrazin (2,4-D).

- Gi en forklaring på de to toppene i massespekteret, og bestem halogenet.
- Bestem molekylformelen for **A**.
- $^1\text{H-NMR}$ -spekteret til **A** er vist nedenfor. Bruk det til å finne strukturformelen til **A**.



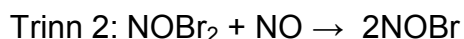
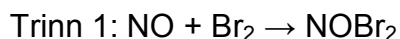
- d) Forbindelse **A** tilsettes en løsning av NaOH (aq). Det dannes to nye forbindelser **B** og **C**, henholdsvis ved eliminasjon og substitusjon. Skriv opp strukturformler for **B** og **C**.

Oppgave 4 (12 poeng)

Reaksjon mellom NO og Br₂ gir forbindelsen NOBr.

- a) Skriv balansert likning for dannelse av NOBr fra NO og Br₂.

For reaksjonen er følgende trinn i en rekasjonsmekanisme foreslått:



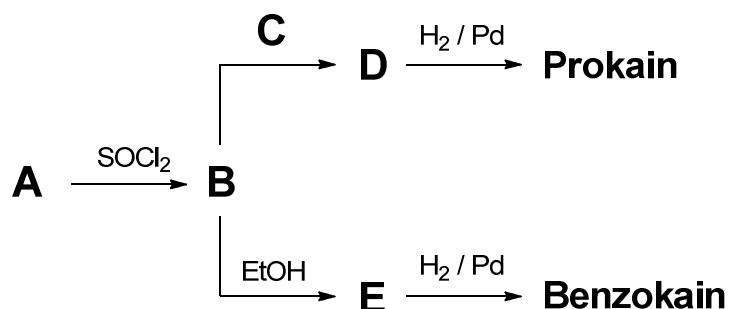
- b) Hva blir hastighetsloven for reaksjonen dersom trinn 1 er langsomt i forhold til trinn 2?
- c) Hva blir hastighetsloven for reaksjonen dersom trinn 1 er en likevekt som rask innstilles i forhold til trinn 2?
- d) Hvilken av de to mekanismene (b eller c) er i overenstemmelse med følgende eksperimenter?

Eksperiment nr	[NO] _{start}	[Br ₂] _{start}	r
1	1	1	1
2	2	1	4
3	1	2	2

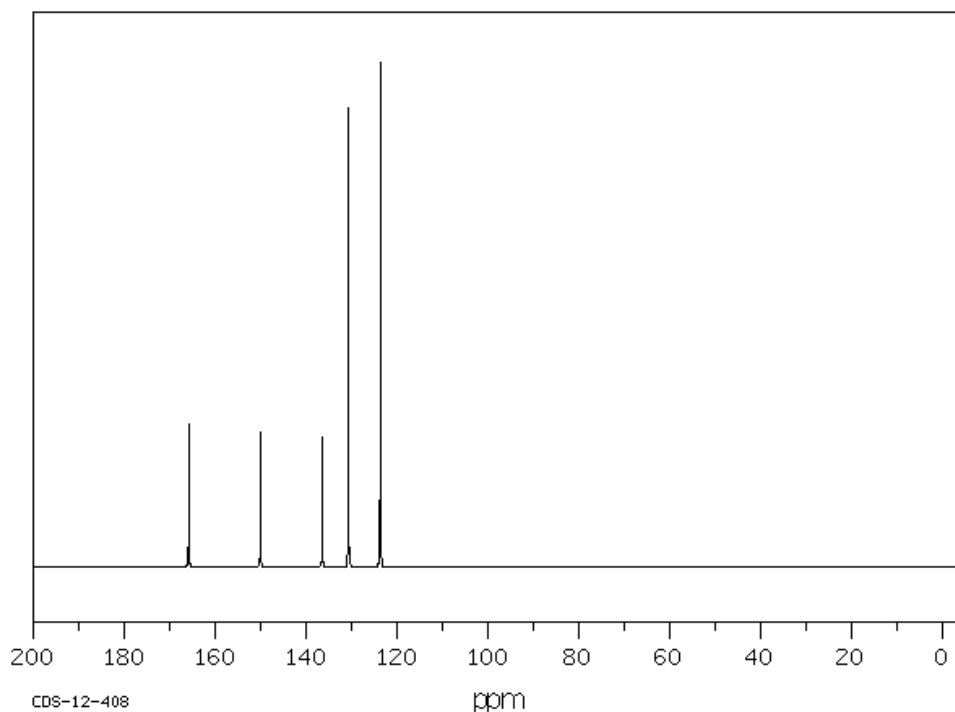
- e) En lignende forbindelse er nitrosylklorid, NOCl. Den kan også dannes på samme måte som nevnt over ved å bytte ut brom med klor i den første reaksjonslikningen. En annen måte å lage nitrosylklorid på er å blande 1 del salpetersyre med 3 deler saltsyre. Denne blandingen er også kjent under navnet kongevann da det kan løse opp rent gull. Skriv balansert likning for dannelse av nitrosylklorid fra de to syrene. (Tips: Det dannes også en giftig gass i denne reaksjonen).
- f) Vet du hvorfor akkurat denne syreblanding klarer å løse opp rent gull?

Oppgave 5 (12 poeng)

Det er antagelig ikke noe som har gjort mer for å kurere tannlegeskrekken enn den kjemiske forbindelsen prokain (Novocain®). Dette er et lokalbedøvingsmiddel som ble utviklet i 1905, og er det eldste som fortsatt er i bruk for injeksjon. Benzokain er et annet lokalbedøvende middel. Det brukes ikke til injeksjon, men mest på hud og slimhinner, f.eks. som lindring ved insektstikk. Både prokain og benzokain kan lages fra utgangstoffet **A**, og denne oppgaven handler om å identifisere de kjemiske strukturene til forbindelsene **A-E**, samt de for prokain og benzokain.

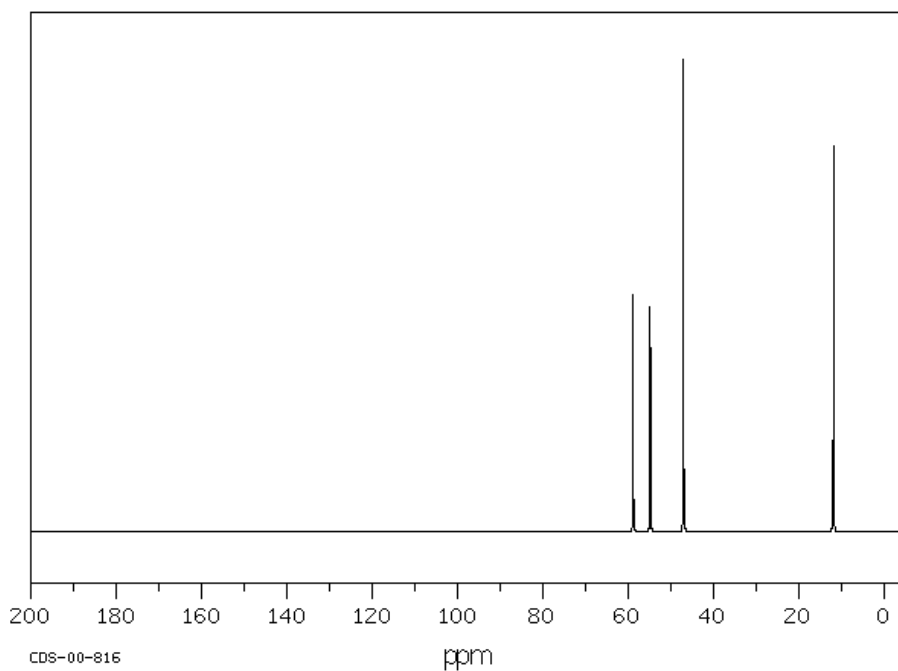
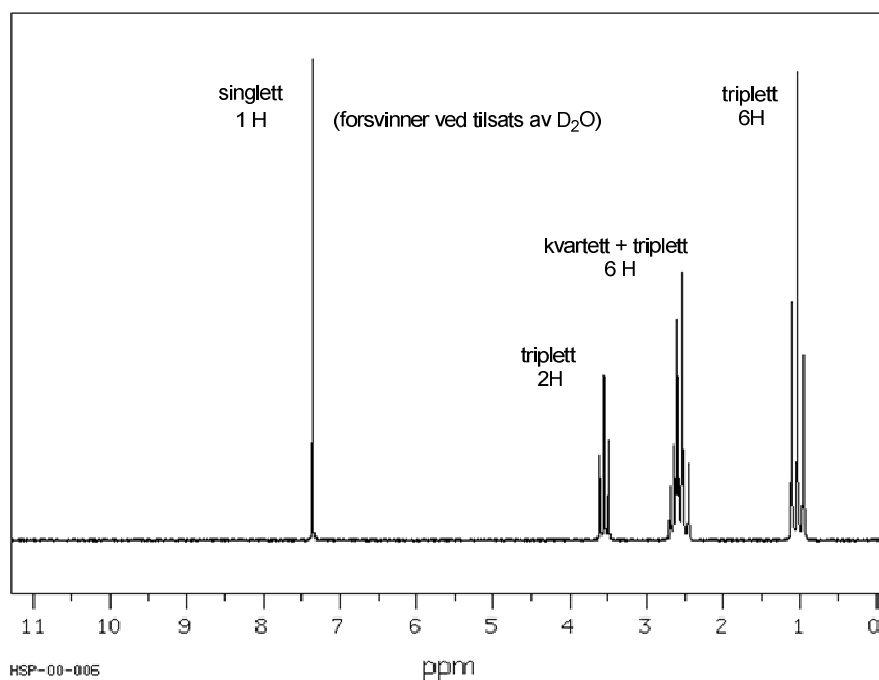


Et ^{13}C -NMR spektrum for utgangstoffet **A** ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$) er gitt nedenfor. Det er en nitroforbindelse, og i sitt ^1H -NMR spektrum vil ett signal forsvinne ved tilsats av tungtvann til NMR-prøven.



- Hva er den kjemiske strukturen til forbindelse **A**?
- Hva er den kjemiske strukturen til forbindelse **B**?

Forbindelse **C** ($C_6H_{15}NO$) er en aminoalkohol og dets ^{13}C -NMR og ^1H -NMR spektra er gitt nedenfor.



c) Hva er den kjemiske strukturen til forbindelse **C**?

Behandling av forbindelse **B** med **C** gir mellomproduktet **D**, mens bruk av etanol på samme stoff gir mellomproduktet **E**.

d) Hva er de kjemiske strukturene til forbindelsene **D** og **E**?

e) Hva er de kjemiske strukturene til prokain og benzokain?

Oppgave 6 (14 poeng)

Van der Waals' tilstandsligning ble lansert av Johannes Diderik van der Waals i 1873, og beskriver oppførselen til reelle gasser mer nøyaktig enn idealgassloven:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

Beregn arbeidet 0,5 mol av en reell gass gjør på omgivelsene når den ekspanderer fra $V_1 = 1 \text{ m}^3$ til $V_2 = 2 \text{ m}^3$

a) mot et konstant ytre trykk på $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

b) isotermt og reversibelt ved 25°C . Hint: Du kan få bruk for integralet

$$\int \frac{1}{x - c} dx = \ln|x - c| + C$$

der c og C er konstanter. Uttrykk svaret ditt som en funksjon av konstantene a og b i Van der Waals' tilstandsligning.

c) Arbeidet en fortynnet reell gass ($V \gg nb$) gjør på omgivelsene når den ekspanderer isotermt og reversibelt er mindre enn arbeidet den samme stoffmengden av en idealgass ville gjort ved samme temperatur. Gi en kort forklaring på hvorfor det er slik.

La A, B, C og D representere fire forskjellige gasser. Anta at A og B reagerer med hverandre under dannelse av C og D ved konstant trykk og temperatur:



Standard entropiforandringen for denne reaksjonen er $\Delta S^\circ = -37 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$.

d) Gi en mulig forklaring på hvorfor $\Delta S^\circ < 0$.

e) I hvilken retning er reaksjonen spontan under standard betingelser og temperatur

25°C , dersom standard reaksjonsentalpien for reaksjonen er $\Delta H^\circ = -58 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$?

f) Hva er likevektskonstanten for denne reaksjonen ved 100°C ?

Oppgave 7 (14 poeng)

Erwin Schrödingers semiempiriske ligning som beskriver partiklers bølgenatur og mulige energetiske tilstander, betydde fremskritt i en rekke områder innen naturvitenskapen. I denne oppgaven skal vi se litt nærmere på et av livets viktigste grunnstoffer; karbon, og dets kvantemekaniske egenskaper.



Erwin Schrödinger, den moderne kvantemekanikkens far.

- a) Skriv elektronkonfigurasjonen til et karbonatom.
- b) Tegn et diagram som viser orbitalenerginivåer i et teoretisk C_2 -molekyl. Sett navn på molekylorbitalene som oppstår.
- c) Har C_2 noe magnetisk moment? Hvilke av de diatomiske homonukleære molekylene fra periode 2 i periodesystemet er paramagnetiske? Forklar.

Konjugerte polyener har ett «fritt» π -elektron per atom i den konjugerte kjeden. Disse elektronene kan bevege seg langs karbonkjeden, og deres energier kan approksimeres som i et «partikkel-i-boks»-system.

- d) Hvorfor har en «partikkel-i-boks» diskrete energinivåer?
- e) Finn de tre første energinivåene i trans-okt-1,3,5,7-tetraen (effektiv lengde 1156 pm). Hvilke av disse energinivåene er okkupert?

I solcelleforskning er det viktig å finne stoffer som absorberer sollys ved bestemte energier. Energiforskjellen mellom det høyeste okkuperte og det laveste uokkuperte energinivået i et system gir ved litt omregning den maksimale bølgelengden et system kan absorbere.

- f) Hva er bølgelengden til det minst energirike lyset trans-okt-1,3,5,7-tetraen kan absorbere?

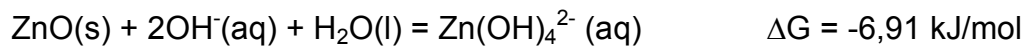
Oppgave 8 (10 poeng)

Sinkoksid er et interessant elektronisk materiale som er spådd å revolusjonere produksjon av strøm fra sollys. En av ulempene er derimot at det ikke er spesielt stabilt overfor vann. ZnO kan løses i surt miljø etter ligningen:



- a) Beregn likevektkonstanten K_1 for oppløsning av ZnO(s) i syre ved 20 °C.
- b) Hva er løseligheten av ZnO i en løsning buffret til pH = 7 og ved 20 °C. Oppgi svaret som molar løselighet.

ZnO er et amfotert materiale, hvilket vil si at det løses i både surt og basisk miljø. I basisk miljø løses det etter reaksjonen:



- c) Beregn likevektkonstanten K_2 for oppløsning av ZnO(s) i base ved 20 °C.
- d) Ved hvilken pH er løseligheten av ZnO minst? Anta buffret løsning. (Tips: Bruk K_1 og K_2 til å finne et uttrykk for løseligheten av ZnO(s) som funksjon av $[\text{H}^+]$ og bruk uttrykket til å finne hvilken $[\text{H}^+]$ som gir minste verdi for løselighet)

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

Nernst likning

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

Braggs lov

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

Termodynamiske sammenhenger

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

Antall dobbeltbindingsekvivalenter:
 (NB! halogen teller som hydrogen)

$$\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d \quad \text{DBE} = \frac{(2a + 2) - (b - d)}{2}$$

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