

Norsk finale



Kvalifisering til den
46. Internasjonale Kjemiolympiaden 2014
i Hanoi, Vietnam



Dag: Fredag 21. mars 2014

Varighet: 180 minutter.

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

Maksimal poengsum: 100 poeng.

Oppgavesettet er på **12** 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.

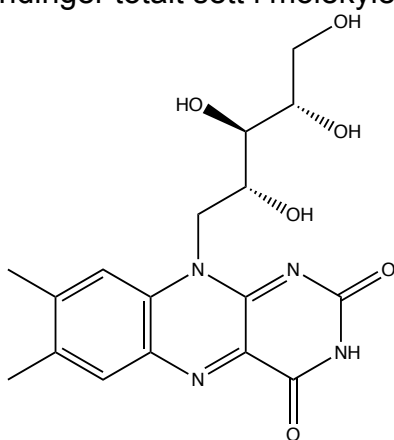
Oppgave 1 (20 poeng)

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) Hvilken geometri har molekylet AsCl_4^+ ?

- A) Trigonal bipyramidalt
- B) Plankvadratisk
- C) Plan triangulær
- D) Tetraedrisk

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



- A) $\text{sp} = 0$, $\text{sp}^2 = 10$, $\text{sp}^3 = 7$, $\pi = 7$
- B) $\text{sp} = 0$, $\text{sp}^2 = 10$, $\text{sp}^3 = 5$, $\pi = 7$
- C) $\text{sp} = 0$, $\text{sp}^2 = 6$, $\text{sp}^3 = 5$, $\pi = 7$
- D) $\text{sp} = 2$, $\text{sp}^2 = 8$, $\text{sp}^3 = 10$, $\pi = 5$

3) Ioneproduktet til vann ved 45°C er $4,0 \cdot 10^{-14}$. Hva er pH i rent vann ved denne temperaturen?

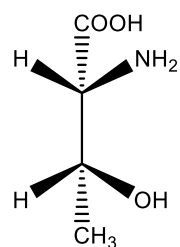
- A) 6,7
- B) 7,0
- C) 7,3
- D) 13,4

4) Du har en 0,10 M eddiksyreløsning med pH 4,74. Hvilke av følgende påstander er ikke riktig?

- A) Løsningen er en buffer.
- B) Tilsetning av lut fører til at mer eddiksyre protolyserer til acetat.
- C) En fortynning av løsningen til 0,05 M fører til en økning av pH.
- D) Tilsetning av litt saltsyre fører til at pH synker litt.

5) Hva er rett stereokjemisk navnsetting på molekylet?

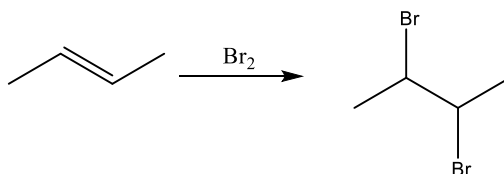
- A) (2*R*,3*R*)-threonin
- B) (2*S*,3*S*)-threonin
- C) (2*S*,3*R*)-threonin
- D) (2*R*,3*S*)-threonin



6) Hvilken substituent gruppe gir høyest prioritering i Cahn-Ingold-Prelog-systemet?

- A) -NO_2
- B) -COOH
- C) -OH
- D) -SH

7) Hva slags reaksjonstype tilhører reaksjonen under?

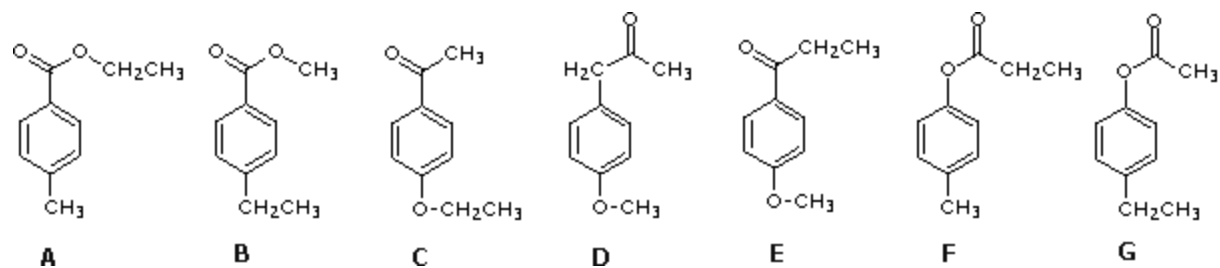
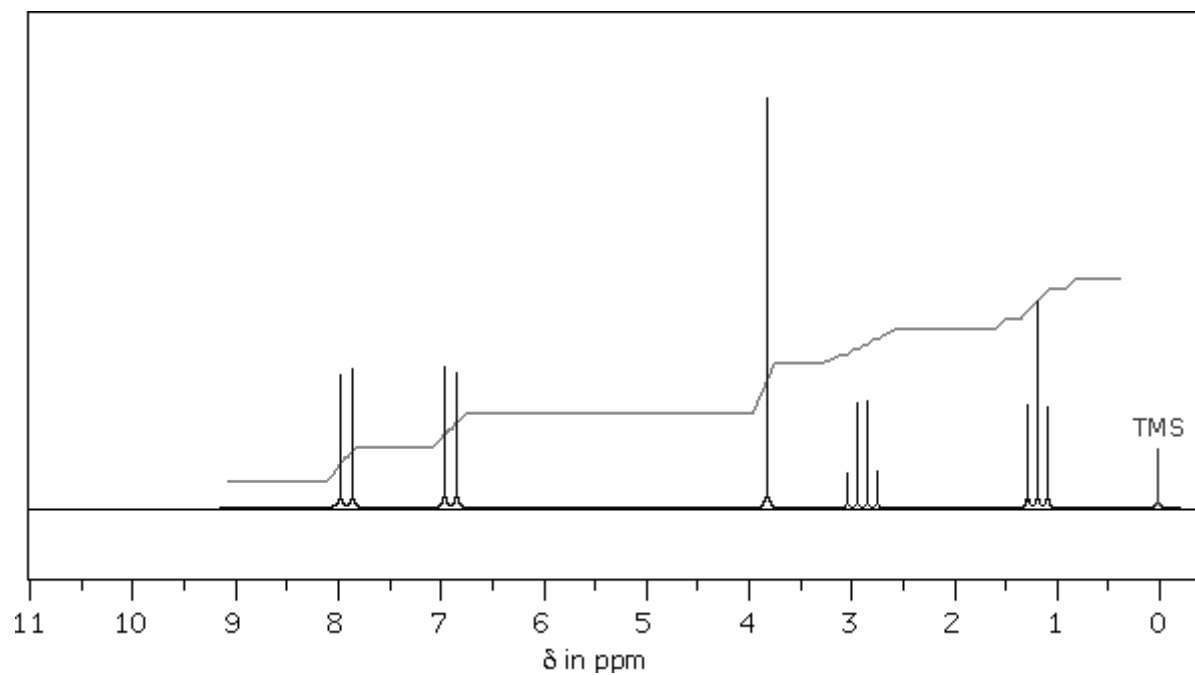


- A) Eliminasjonsreaksjon
- B) Substitusjonsreaksjon
- C) Addisjonsreaksjon
- D) Kondensasjonsreaksjon

8) Metaller kan krystallisere i en rekke forskjellige strukturer som kan minne om pakking av kuler. Noen av disse strukturene er primitiv heksagonal pakking, tett heksagonal pakking, kubisk tett pakking, primitiv kubisk pakking og tetragonal pakking. Dersom ett og samme metall kan krystallisere og danne alle disse strukturene, hvilket av de følgende pakkemønstrene har da lavest tetthet?

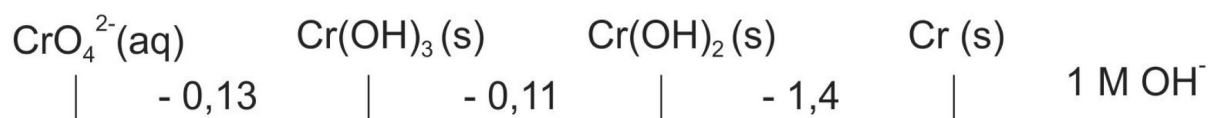
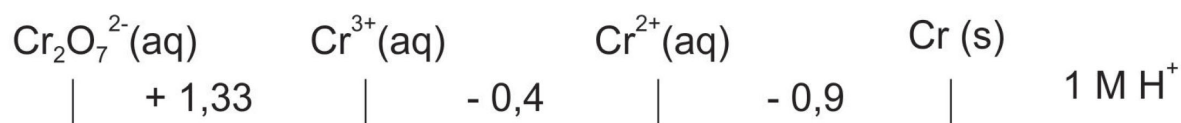
- A) Primitiv kubisk
- B) Primitiv heksagonal
- C) Tetragonal pakking
- D) Kubisk tett pakking

- 9) Hvilke av de nedenstående molekylene har et forventet ^1H -NMR spektrum omtrent som vist nedenfor?



- A) B og D
 B) B og E
 C) A og C
 D) F og G

10) Gitt Latimerdiagrammet for krom i surt og basisk miljø:

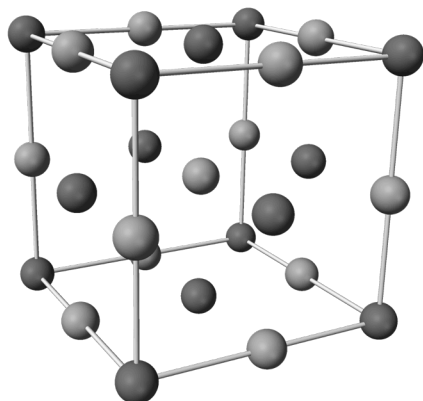


Hva er løselighetsproduktet for $\text{Cr}(\text{OH})_2$?

- A) $K_{\text{sp}} = 1,28 \cdot 10^{-17}$
- B) $K_{\text{sp}} = 7,79 \cdot 10^{16}$
- C) $K_{\text{sp}} = 3,58 \cdot 10^{-9}$
- D) $K_{\text{sp}} = 2,79 \cdot 10^8$

Oppgave 2 (10 poeng)

Natriumklorid krystalliserer i en kubisk struktur som vist her:



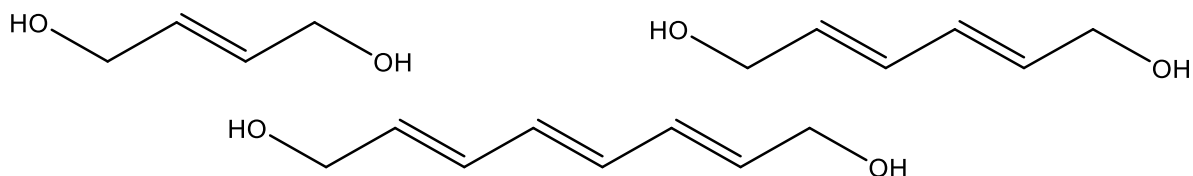
De mørke grå kulene representerer klor og de lyse grå representerer natrium. Anta at alle Cl^- ionene i strukturen berører hverandre, og at Na^+ ionene fyller hullene mellom Cl^- ionene. Gitt at radien til et Cl^- ion er 167 pm.

- a) Beregn enhetscelledimensjonen til NaCl
- b) Beregn ioneradien til Na^+
- c) Beregn antall formelenheter (NaCl) per enhetscelle
- d) Beregn tettheten til krystallinsk NaCl
- e) Hva er fargen til materialet?

Oppgave 3 (12 poeng)

Lineære dioler adskilt med en konjugert karbonkjede er en enkel type fargestoff da lengden på den konjugerte kjeden avgjør absorpsjonen av elektromagnetisk stråling. Den konjugerte kjeden kan enkelt sees på som et «partikkel-i-boks»-system, der lengden på boksen estimeres til $(2n + 1)(0,135)$ nm og n er antall dobbeltbindinger i kjeden.

Under er strukturen til tre slike forbindelser gitt:



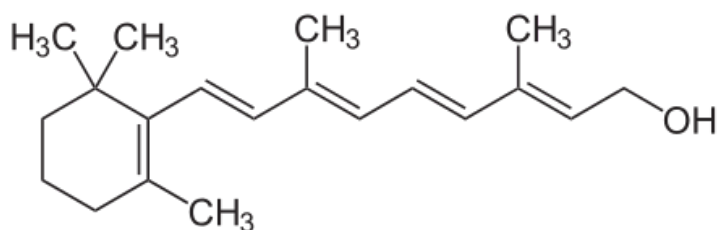
- Sett navn på de tre forbindelsene over.
- Finn lengden på boksen for de tre forbindelsene.

Generelt er energien for et elektron i en endimensjonal boks gitt ved:

$$E_n = (n^2 h^2) / (8mL^2)$$

- Finn energien for HOMO- og LUMO-nivåene for den lengste av de tre forbindelsene.
- Hva er den største bølgelengden den lengste forbindelsen vil absorbere elektromagnetisk stråling ved?

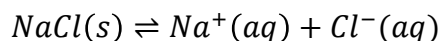
A-vitaminet retinol (figur under) har en slik konjugert kjede og absorberer lys med bølgelengde 325 nm.



- Anslå lengden på den konjugerte kjeden («boksen») for retinol. Merk at alle de fem dobbeltbindingene bidrar.

Oppgave 4 (14 poeng)

Hvis vi blander like store masser natriumklorid og vann, vil det etter en stund innstille seg en likevekt mellom fast natriumklorid og hydratiserte natrium- og kloridioner. Ved likevekt har vi en mettet løsning.



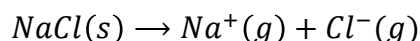
- a) Beregn standard entalpiforandringen for oppløsning av natriumklorid i vann med utgangspunkt i følgende standard dannelsesentalpier:

$$\begin{aligned}\Delta H_f^o(NaCl(s)) &= -411.15 \frac{kJ}{mol} \\ \Delta H_f^o(Na^+(aq)) &= -240.12 \frac{kJ}{mol} \\ \Delta H_f^o(Cl^-(aq)) &= -167.16 \frac{kJ}{mol}\end{aligned}$$

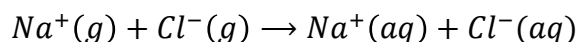
- b) Er oppløsningsprosessen eksoterm eller endoterm ved konstant trykk? Begrunn svaret. Dersom du ikke klarte deloppgave a), kan du anta at $\Delta H^o = 5.00 \frac{kJ}{mol}$.

Vi skal nå se på oppløsningsprosessen som bestående av to trinn:

1. Dannelse av frie natrium- og kloridioner i gassfase fra fast natriumklorid.



2. Hydratisering av natrium- og kloridionene.



- c) Hvordan kunne vi beregne standard entalpiforandringen for oppløsningsprosessen hvis vi hadde kjent standard entalpiforandringene for de to trinnene?

I praksis skjer ikke prosessen på denne måten, men likevel vil vi få riktig svar for standard entalpiforandringen.

- d) Gi en forklaring på hvordan/hvorfor er dette mulig.

- e) Beregn standard entropiforandringen for oppløsning av natriumklorid i vann gitt følgende standard entropier:

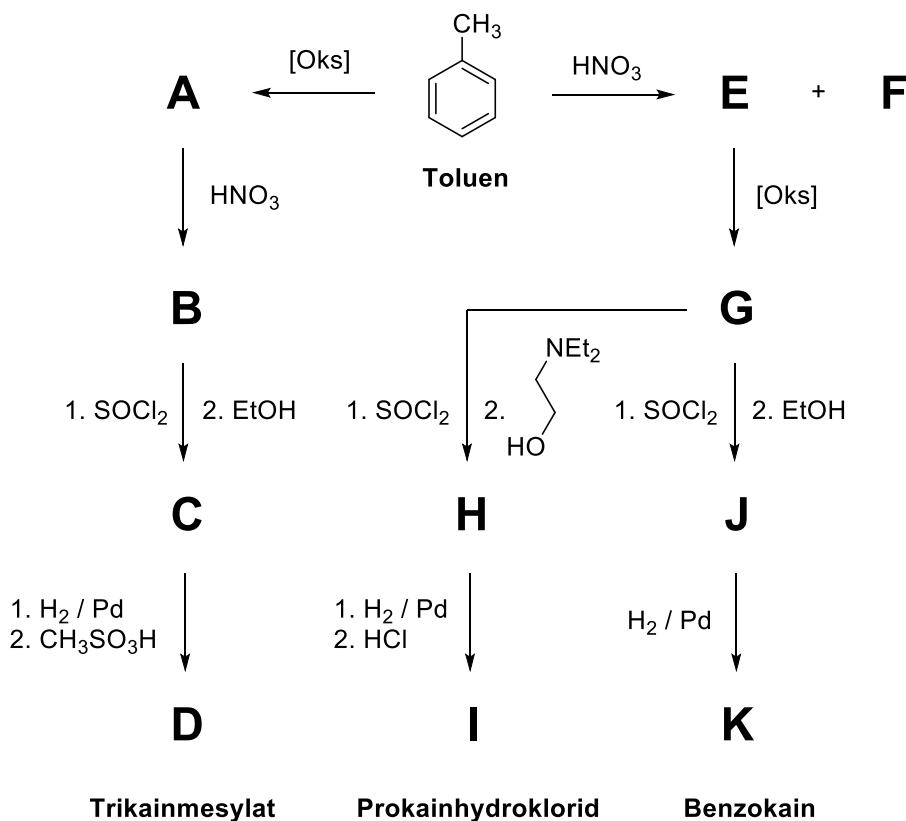
$$S_{NaCl(s)}^o = 72.13 \frac{J}{Kmol} \quad S_{Na^+(aq)}^o = 59.0 \frac{J}{Kmol} \quad S_{Cl^-(aq)}^o = 56.5 \frac{J}{Kmol}$$

Dersom du ikke klarer denne oppgaven, kan du i fortsettelsen anta at $\Delta S^o = 50.0 \frac{J}{Kmol}$.

- f) Hvorfor er det generelt slik at standard entropiforandringen for oppløsning av et salt i vann er positiv?
- g) Er oppløsning av natriumklorid i vann en spontan prosess ved 0°C og standard betingelser? Begrunn svaret ditt ved utregning.
- h) Hva er løseligheten av natriumklorid i vann (i g/L) ved 80°C?

Oppgave 5 (14 poeng)

Prokain og benzokain er to velkjente lokalbedøvende midler. Mens benzokain hovedsakelig anvendes på hud, brukes prokain også til injeksjon i form av et lettløselig salt (bl.a. av tannleger). Trikain brukes til anestesi av fisk. Alle disse forbindelsene kan syntetiseres med utgangspunkt i **toluen** som vist i skjemaet nedenfor. Denne oppgaven går ut på å identifisere strukturene til forbindelsene **A-K**.



- Hva er de kjemiske strukturene til forbindelsene **A-K**?
- Tror du mellomproduktene **B** og **G** er mer eller mindre sure enn mellomproduktet **A**?
- Hvor mange topper vil det være i et ^{13}C NMR spektrum av toluen (uten å ta hensyn til splitting av signaler pga kopling) ?

Sprengstoffet TNT (2,4,6-trinitrotoluen) lages også med utgangspunkt i toluen ved bruk av salpetersyre og svovelsyre. Salpetersyren forbrukes under syntesen mens svovelsyren kan regenereres og brukes flere ganger.

- Hvilken rolle har de to syrene i syntesen av TNT?

Hvor mange topper vil det være i et ^1H NMR spektrum av TNT?

Oppgave 6 (12 poeng)

A. Enkel kinetikk

Gitt en førsteordens reaksjon $A \rightarrow P$ med hastighetskonstant $k = 2,95 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

a) Hvor mange prosent av utgangsstoffet er igjen etter 150 sekunder?

Gitt en annenordens reaksjon $A \rightarrow P$ med $[A]_0 = 1,00\text{M}$ og med $[A] = 0,25\text{M}$ etter 25 minutter.

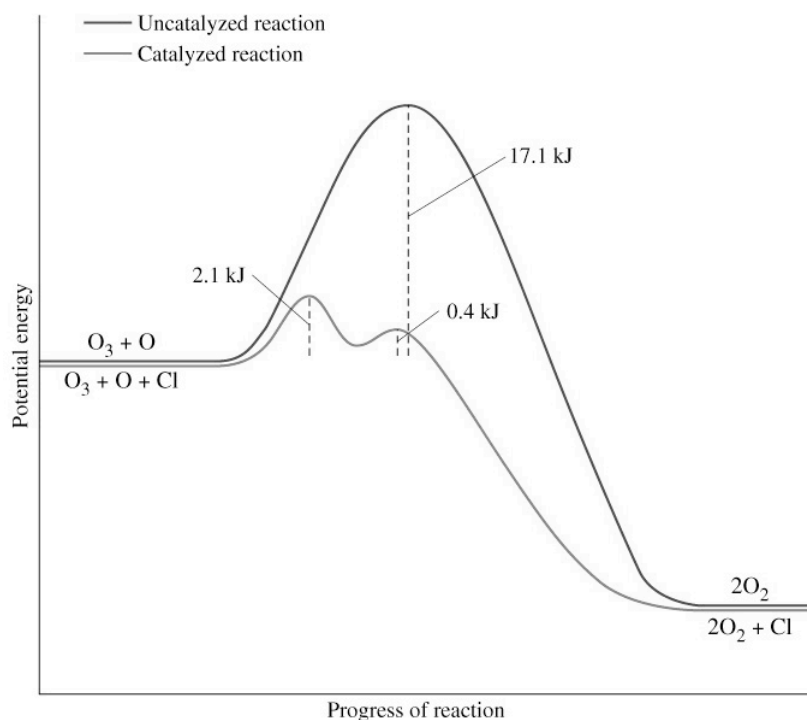
b) Beregn hastighetskonstant k for denne reaksjonen

B. Katalyse

c) Hvilket utsagn er korrekt for hastighetsuttrykket for en reaksjon med katalysator?

- (A) Konsentrasjonen av en katalysator inngår alltid i hastighetsuttrykket
- (B) Konsentrasjonen av en katalysator inngår aldri i hastighetsuttrykket
- (C) Konsentrasjonen av en katalysator kan noen ganger inngå i hastighetsuttrykket
- (D) En katalysator endrer ikke hastighetsuttrykket til en reaksjon, kun likevektskonstanten

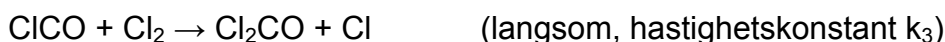
Gitt følgende diagram for den ukatalyserte og den katalyserte versjonen av en reaksjon



- d) Hvor mange trinn er det henholdsvis i den ukatalyserte og den katalyserte mekanismen?
- e) Beregn forholdet mellom hastighetskonstantene (k) for den ukatalyserte og den katalyserte reaksjonen ved 25°C. Du kan anta at frekvensfaktoren A er den samme for de to reaksjonene.

C. En reaksjonsmekanisme

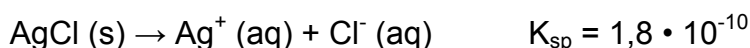
Følgende reaksjonsmekanisme er foreslått (M er symbolet for et inert molekyl)



- f) Hvilke(n) forbindelse(r) er mellomprodukt(er)?
- g) Hvilken hastighetslov følger av denne mekanismen?

Oppgave 7 (10 poeng)

AgCl er tungtløselig og har et løselighetsprodukt:

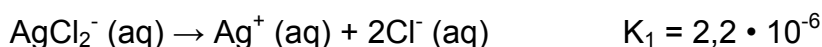


- a) Hvor mange mol av AgCl kan en løse i 1 L vann som allerede inneholder 1 mol oppløst NaCl ?

En løsning på 1 L inneholder fra start 0,001 M AgNO_3 . Deretter tilsettes 0,01 mol fast NaCl(s) .

- b) Hva er konsentrasjonen av Ag^+ i løsningen etter at likevekt er oppnådd?

Sølvklorid kan også danne komplekser med Cl^- etter ligningen:



- c) Dersom du har 0,01 mol med AgCl i 1 L med vann og ønsker å lage en løsning hvor konsentrasjonen av AgCl_2^- er 0,01 M. Hvor stor må da konsentrasjonen av Cl^- være? (Er det mulig?)
- d) Dersom du isteden starter med 0,01 mol Ag^+ og 0,02 mol Cl^- i 1 liter med vann, hva blir da den totale konsentrasjonen av Ag^+ i løsningen etter at likevekten er innstilt?

Hint:

Bruk begge likevektsuttrykkene i denne oppgaven og lag en ligning som uttrykker $[\text{AgCl}_2^-]$ som funksjon av $[\text{Cl}^-]$, K_{sp} og K_1 .

Uttrykk totalmengden Ag i løsning ($[\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_2^-]$) som funksjon av $[\text{Cl}^-]$.

Anslå hva $[\text{Cl}^-]$ blir etter reaksjon og bruk dette.

Oppgave 8 (8 poeng)

En elektrokjemisk celle bygges opp av en sølvstang i en AgNO_3 -løsning i et begerglass, og en platinastang (inaktiv elektrode) i en løsning med en blanding av Fe^{2+} og Fe^{3+} M i et annet begerglass. De to elektrodene forbindes med en saltbro. Temperaturen er 25°C under hele eksperimentet.

a) Anta standard betingelser med $[\text{Ag}^+] = [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \text{ M}$. Tegn en skisse av cellen og indiker hvilken vei strømmen går gjennom saltbroen.

b) Skriv opp balansert likning for den strømgivende reaksjonen

Anta at konsentrasjonen av de ulike ionene endres til $[\text{Ag}^+] = 0,100 \text{ M}$ og $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 0,0500 \text{ M}$.

c) Beregn elektrodepotensialene (E_{oks} og E_{red}) for de to halvreaksjonene som skjer ved hver elektrode.

d) Hvordan er det nå med strømretningen og cellepotensialet?

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 : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
 Masse for elektron: $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
 Lyshastighet: $c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

Nernsts 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)

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

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