

Norsk finale



Kvalifisering til den
48. Internasjonale Kjemiolympiaden 2016
i Tbilisi, Georgia



Dag: Fredag 18. mars 2014

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 **7** oppgaver

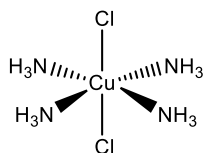
SKRIV TYDELIG SÅ DU IKKE MISTER POENG PGA UKLARHETER !!

Besvarelsen føres på egne ark. Du kan beholde oppgaveheftet.

Oppgave 1 (24 poeng – 2 poeng per deloppgave)

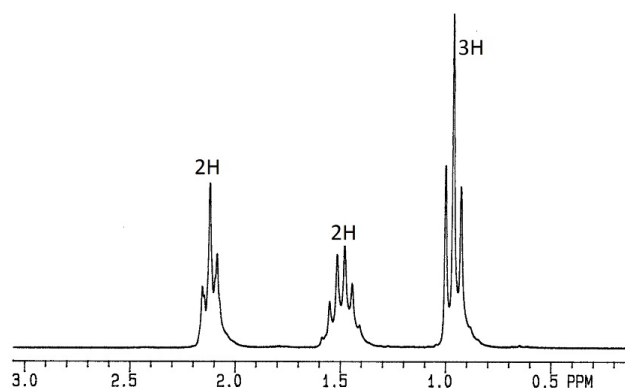
Hvert av spørsmålene i denne oppgaven skal besvares ved å angi bokstavkoden til det alternativet som er korrekt. *Kun ett svar* er korrekt for hvert spørsmål.

- 1) Hvor mange koordinasjonsisomerer finnes av komplekset under?



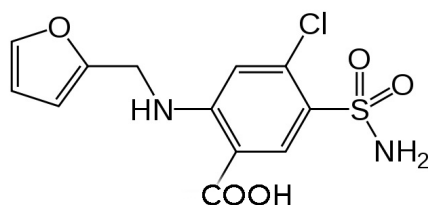
- A) 1
B) 2
C) 3
D) 4
- 2) Innskuddsmetallet niob krystalliserer i en romsentrert kubisk enhetscelle med $a = b = c = 3,30 \text{ \AA}$. Hva er radien til niobatomene i denne strukturen?
- A) $1,42 \text{ \AA}$
B) $1,65 \text{ \AA}$
C) $2,33 \text{ \AA}$
D) $2,84 \text{ \AA}$
- 3) Hvilken geometri har molekylet XeOF_4 ?
- A) Tetraedrisk
B) Oktaedrisk
C) Kvadratisk pyramidal
D) Trigonal bipyramidal
- 4) 3 g av et molekyl A dekomponerer i luft. Etter 36 min er massen av ureagert A 0,375 g. Reaksjonen er en førsteordens reaksjon. Hva er halveringstiden til nedbrytingsreaksjonen ?
- A) 12 min
B) 10 min
C) 8 min
D) 6 min
- 5) Hvilket av de oktaedriske kompleksene nedenfor vil ha størst Δ_0 (energiforskjell mellom d-orbitalene)?
- A) MoCl_6^{3-}
B) FeCl_6^{3-}
C) $\text{Mo}(\text{CN})_6^{3-}$
D) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

6) Hvilken av følgende forbindelser har ^1H -NMR spekter som vist nedenfor?



- A) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$
- B) $\text{H}_2\text{C=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$
- C) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
- D) $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-C}\equiv\text{C-CH-(CH}_3)_2$

7) Hvor mange C-atomer med sp , sp^2 og sp^3 hybridisering finner du i sulfametoksazol (som er et antibiotikum), og hvor mange π -bindinger finnes totalt sett i molekylet?



- A) $\text{sp} = 0$, $\text{sp}^2 = 11$, $\text{sp}^3 = 1$, $\pi = 8$
- B) $\text{sp} = 0$, $\text{sp}^2 = 10$, $\text{sp}^3 = 2$, $\pi = 8$
- C) $\text{sp} = 0$, $\text{sp}^2 = 10$, $\text{sp}^3 = 0$, $\pi = 6$
- D) $\text{sp} = 1$, $\text{sp}^2 = 11$, $\text{sp}^3 = 1$, $\pi = 7$

8) Hvilken av følgende løsninger vil etter en eventuell reaksjon danne en buffer?

- A) 90 mL 0,1 M CH_3COOH + 90 mL 0,1 M NaOH
- B) 90 mL 0,1 M CH_3COOH + 45 mL 0,1 M HCl
- C) 90 mL 0,1 M CH_3COONa + 40 mL 0,1 M HCl
- D) 90 mL 0,1 M CH_3COONa + 90 mL 0,1 M HCl

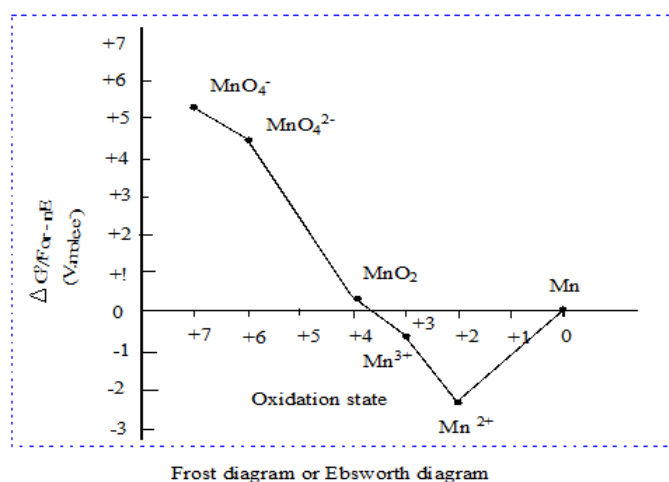
9) Hvilken substituent gir høyest prioritering i Cahn-Ingold-Prelog-systemet?

- A) $-\text{NH}_3$
- B) $-\text{PO}_3\text{H}_2$
- C) $-\text{SH}$
- D) $-\text{OH}$

10) Du ønsker å bestemme konsentrasjonen av en syre som du titrerer mot en lutløsning med kjent konsentrasjon. Syren pipetteres ut nøyaktig og overføres til en erlenmeyerkolbe som inneholder små mengder vann. Hvordan påvirker denne vannmengden i erlenmeyerkolben resultatet?

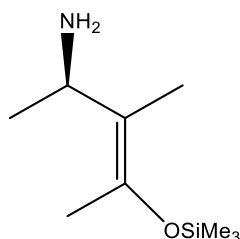
- A) Syrens konsentrasjon blir for høy
- B) Ingen påvirkning av resultatet
- C) Syrens konsentrasjon blir for lav
- D) Påvirker litt, men usikkerheten i de andre målingene er større

11) Nedenfor finner du Frost-Ebsworth-diagrammet for mangan ved pH = 0. Hvilke manganspesier er ikke stabile med hensyn på disproporsjonering?



- A) Mn^{2+} og MnO_2
- B) Bare Mn^{2+}
- C) Mn og MnO_4^-
- D) MnO_4^{2-} og Mn^{3+}

12) Hva er rett stereokjemisk notasjon for dette molekylet?

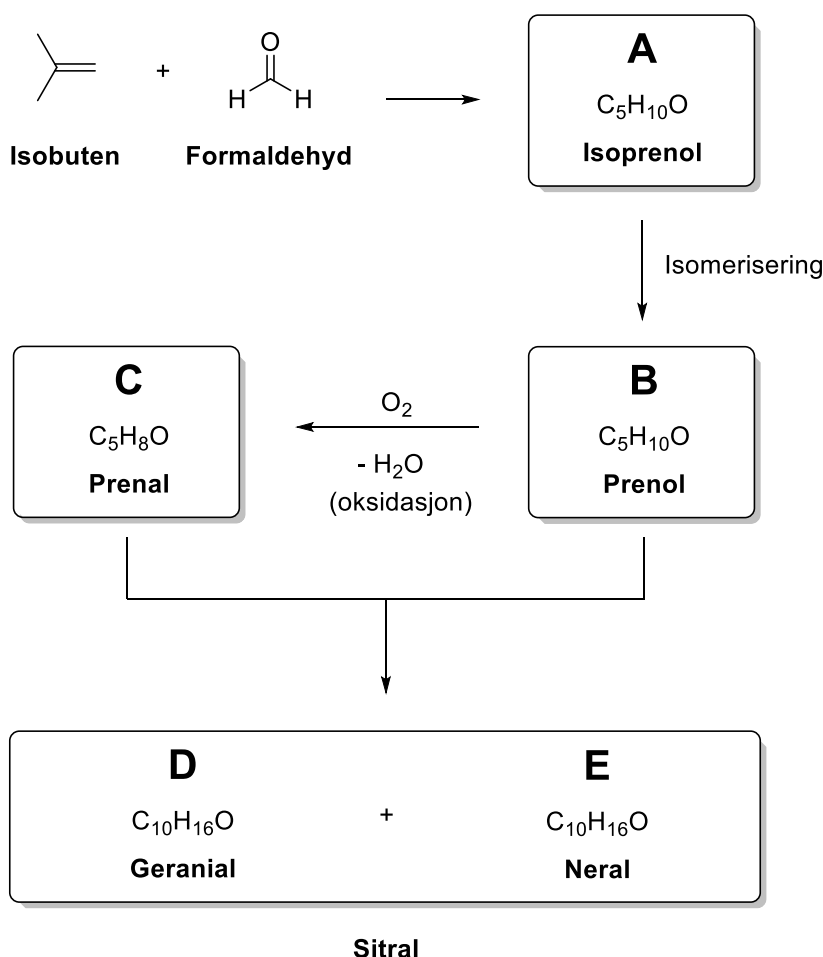


- A) (E,R)
- B) (Z,R)
- C) (E,S)
- D) (Z,S)

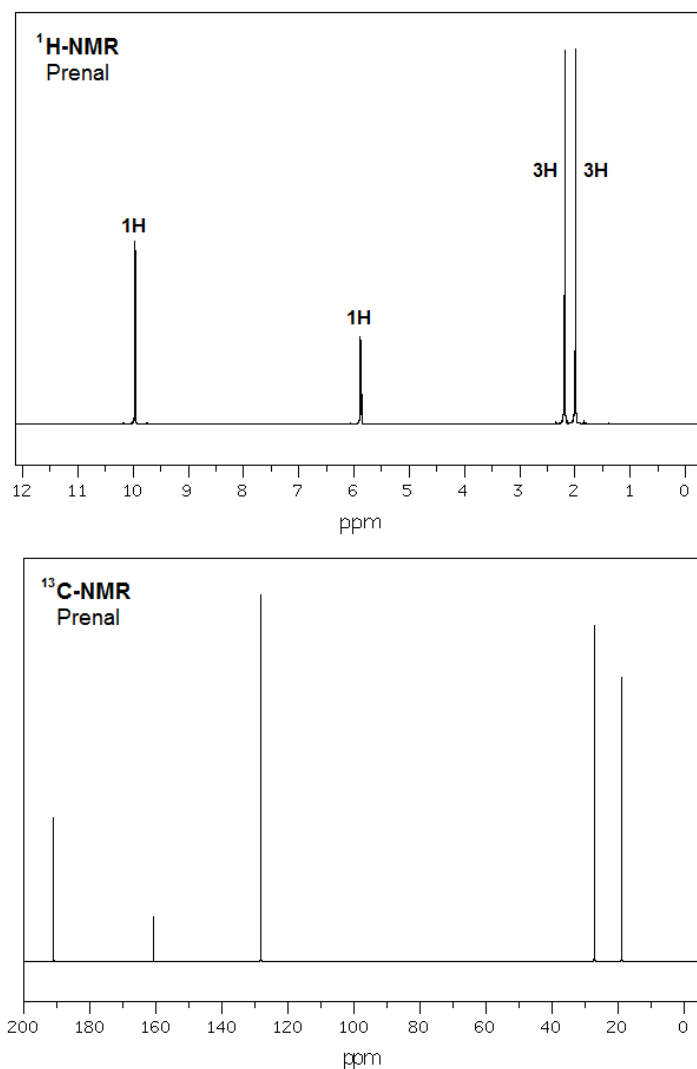
Oppgave 2 (12 poeng)

Sitral er en fargeløs til svakt gul væske med utpreget sitronlukt. Den finnes i mange eteriske oljer, og er en hovedbestanddel i sitrongressolje. Sitral brukes i parfymeindustrien og som smakstilsetning, men den er også blitt et stadig viktigere industrielt mellomprodukt i produksjonen av andre forbindelser (vitaminer m.fl.).

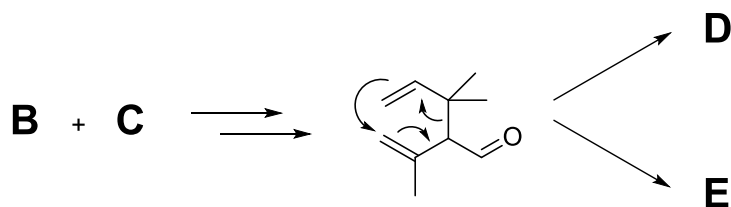
Det tyske kjemikonsernet BASF produserer syntetisk sitral i et anlegg med en årlig produksjonskapasitet på 40 000 tonn. Produksjonsprosessen er skissert nedenfor. I denne oppgaven skal du identifisere de kjemiske strukturene til mellomprodukter (**A**, **B** og **C**) og de to bestanddelene (**D** og **E**) som til sammen utgjør sitral.



- a) I den første delen av produksjonsprosessen reageres isobuten med formaldehyd til den umettede alkoholen isoprenol (**A**). Denne isomeriseres til alkoholen prenol (**B**) over en katalysator. Prenol oksideres deretter til prenal (**C**) ved hjelp av luft. ^1H -NMR og ^{13}C -NMR spektra for prenal (**C**) er gitt på neste side. Hva er de kjemiske strukturene til mellomproduktene **A**, **B** og **C**?



- b) I den siste delen av produksjonsprosessen reageres prenol (**B**) og prenal (**C**) til sitral gjennom en mekanisme som går over flere trinn. Sitral er blandinger av de to isomerene geranial (**D**) og neral (**E**). Siste trinnet i mekanismen som fører frem til sitral er vist nedenfor. Hvis geranial (**D**) er en (*2E*)-isomer og neral (**E**) er en (*2Z*)-isomer, hva er da de kjemiske strukturene til de to komponentene i sitral?



- c) Hva er de kjemiske navnene til henholdsvis geranial (**D**) og neral (**E**)?

Oppgave 3 (15 poeng)

Kristian har brukt de billigste merkelappene han kunne finne til å markere beholderne til en serie metallkomplekser her merket A-J. De har falt av og nå står han igjen med merkelapper med strukturene og en serie beholdere merket 1-10. Strukturene finnes i tabellen under.

Oppgaven antar at alle oktaedriske komplekser har vanlig splitting av d-orbitalene (til e_g og t_{2g}) selv om alle ligandene i et kompleks ikke er like.

A 	B 	C 	D
E 	F 	G 	H
I 	J 		

Kristian har notert seg noen egenskaper ved molekylene i beholderne etter noen tester. De er gruppert i tabellen under.

1 Farge: Blågrønn Uparet spinn: Nei Kiralt: Nei H-NMR: Ingen topp	2: Farge: Grønn Uparet spinn: Nei Kiralt: Nei H-NMR: 1 topp	3 Farge: Magenta Uparet spinn: Ja Kiralt: Ja H-NMR: 1 topp	4 Farge: Fargeløst Uparet spinn: Nei Kiralt: Nei H-NMR: 1 topp
5 Farge: Gult Uparet spinn: Ja Kiralt: Ja H-NMR: 1 topp	6 Farge: Blågrønn Uparet spinn: Nei Kiralt: Nei H-NMR: Ingen topp	7 Farge: Fargeløst Uparet spinn: Nei Kiralt: Ja H-NMR: 1 topp	8 Farge: Grønn Uparet spinn: Nei Kiralt: Nei H-NMR: 2 topper
9 Farge: Magenta Uparet spinn: Ja Kiralt: Nei H-NMR: 1 topp	10 Farge: Gult Uparet spinn: Ja Kiralt: Nei H-NMR: 1 topp	11	12

- Forklar kort hvordan du kan luke ut beholderne med titan(IV)-forbindelsene og hvordan du finner riktig merkelapp til de to.
- Forklar enkelt hvordan du kan luke ut de to 5-koordinerte kompleksene og forklar med tegning hvorfor du ikke trenger å skille de.
- Skriv ned elektronkonfigurasjonen til både et oktaedrisk lav-spinn og et oktaedrisk høy-spinn d^6 -kompleks.
- Bruk resten av informasjonen til å skille de oktaedriske kompleksene fra hverandre. Forklar enkelt og skriv ned endelig paring av beholdere og merkelapper (A1, B2 osv.)

Oppgave 4 (12 poeng)

Kaliumoksid krystalliserer i antifuorittstruktur, altså en fluorittstruktur der anioner og kationer har byttet plass. For å forenkle antar vi at oksidionene som spenner ut enhetscellen berører hverandre, og at radien til disse ionene er 1,42 Å.

- I hvilken type hull finner vi kaliumionene i denne strukturen?
- Hva er enhetscelleparametere for kaliumoksid?
- Hvor mange formelenheter er det per enhetscelle?
- Beregn tettheten til kaliumoksid i denne strukturen.

I virkeligheten er $a = b = c = 6,43$ Å for denne strukturen.

- Sammenlign svaret du fikk i b) med den faktiske verdien. Hva er det som gjør at celleparametere du beregnet avviker fra den faktiske verdien?
- Hva er den faktiske tettheten for kaliumoksid?

Oppgave 5 (6 poeng)

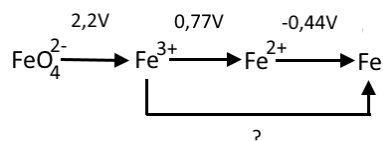
Gitt reaksjonen $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$ med tilhørende mekanisme

- | | | | |
|------|---|--------------|-------------------------------|
| i. | $\text{Br}_2 \leftrightarrow \text{Br} + \text{Br}$ | k_1/k_{-1} | rask likevekt |
| ii. | $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$ | k_2 | langsomt trinn |
| iii. | $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$ | k_3 | rask reaksjon (ikke likevekt) |
| iv. | $\text{Br} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$ | k_4 | rask reaksjon |

Utleid hastighetsloven for reaksjonen uttrykt ved hjelp av konsentrasjonen til reagenser og oppgitte hastighetskonstanter.

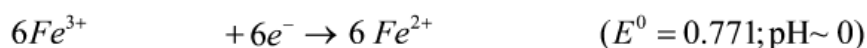
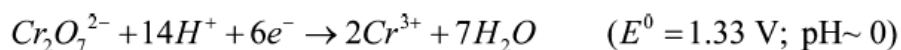
Oppgave 6 (16 poeng)

I denne oppgaven skal vi se på et jern-krom redokspar som er viktig for å fjerne uønsket og svært giftig Cr(VI) i naturen. La oss først ta en titt på redokskjemien for jern, ved å se på Latimerdiagrammet under.



a) Hvilken verdi skal erstatte spørsmålstegnet?

Vi skal se på redoksreaksjonen der jern oksideres fra Fe^{2+} til Fe^{3+} ved bruk av kaliumdikromat som reduseres fra $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ til Cr^{3+} . Følgende halvreaksjoner med tilhørende potensial ved pH = 0 er gitt:



b) Hva er oksidasjonstallet til krom i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$?

c) Hva er standard cellepotensial for totalreaksjonen? Er denne redoksreaksjonen spontan ved pH = 0?

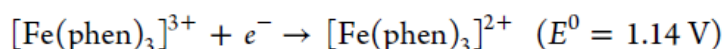
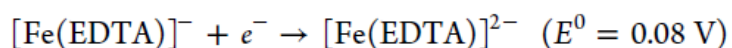
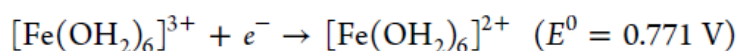
I redoksreaksjoner som involverer H^+ eller OH^- er det lett å tenke seg at pH spiller en rolle for cellepotensialet. Eksperimentelt er det vist at for kromhalvreaksjonen kan halvcellespenningens avhengighet av pH gis ved:

$$E_{(\text{pH})} = E^{0'} - 0.138\text{pH}$$

d) Ved hvilken pH er cellespenningen 0 for denne redoksreaksjonen? Denne pH'en kaller vi «lock-in»-pH, og det er der reaksjonen blir spontan.

Reduksjon av krom fra Cr(VI) til Cr(III) er svært viktig i naturen, ettersom Cr(VI) er meget giftig. Dette kunne vi altså enkelt oppnå med Fe(II) ved lav pH, men det fører med seg en hel rekke andre problemer. Det viser seg at vi ved å kompleksere jern kan endre spenningen for halvreaksjonen, slik at reaksjonen kan gå ved høyere pH.

e) Gitt følgende komplekser og halvreaksjoner, hvilket kompleks ville du valgt for å få reaksjonen til å gå ved høyere pH?

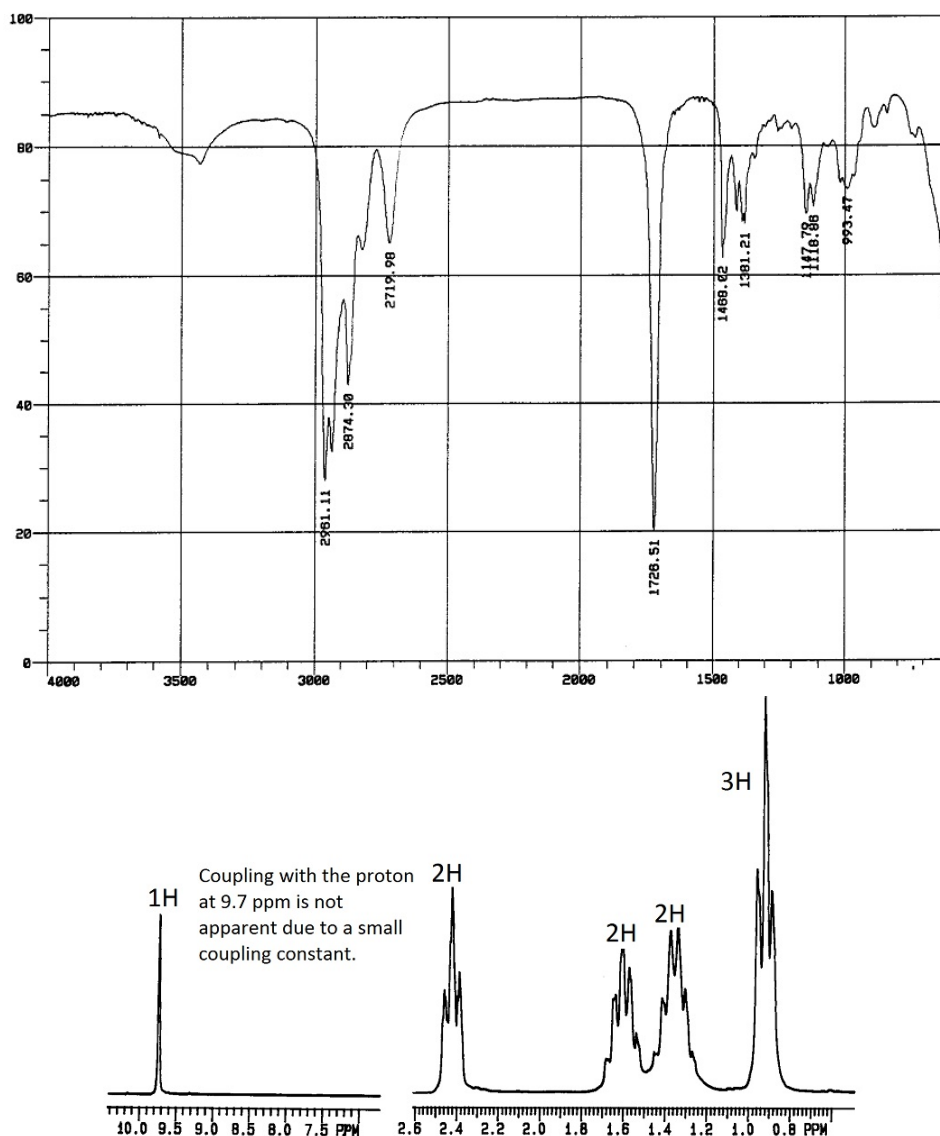


f) Under hvilke pH-betingelser er redoksreaksjonen spontan dersom jern er kompleksert med EDTA?

Oppgave 7 (15 poeng)

En forbindelse har molekylformel $C_5H_{10}O$

- Nevn minst fire ulike funksjonelle grupper som kan være i et molekyl med formel $C_5H_{10}O$.
- Hvor mange ulike isomerer (inkludert stereoisomerer) finnes med molekylformel $C_5H_{10}O$ og som i tillegg har eksakt 4 karbonatomer i en ring – altså syklobutanvarianter. Tegn strukturformel til alle sammen, inkludert stereokjemi hvor det er relevant.
- Hvilken forbindelse med formel $C_5H_{10}O$ har IR-spekter og ^1H -NMR spekter som vist nedenfor? Tegn strukturformel.
- Markér på strukturformelen i c) hvilke to grupper med H-atomer som danner signalene ved henholdsvis 1.6 ppm og 1.35 ppm og forklar oppsplittingen av de to signalene.



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)

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

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