

Norsk finale



Kvalifisering til den
49. internasjonale kjemiolympiaden 2017
i Nakhon Pathom, Thailand



Dag: Fredag 24. mars 2017

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

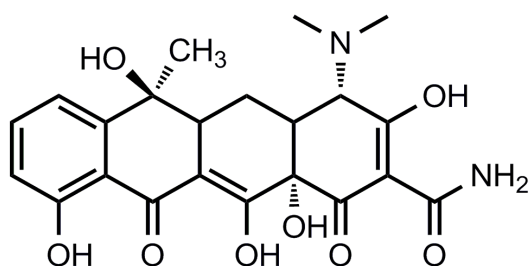
SKRIV TYDELIG SÅ DU IKKE MISTER POENG PGA UKLARHETER !!

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) Det letteste grunnstoffet som ikke har noen stabile isotoper, technetium (Tc), krystalliserer i en flatesentrert kubisk enhetscelle med $a = b = c = 3,98 \text{ \AA}$. Hva er tettheten av technetium (i g/cm^3)?
A) $5,16 \text{ g/cm}^3$
B) $7,41 \text{ g/cm}^3$
C) $10,33 \text{ g/cm}^3$
D) $14,82 \text{ g/cm}^3$
- 2) Hvilket uttrykk er sant om krystallstrukturer?
A) *hcp* og *fcc* er de to tettest mulige pakkingene
B) Kubiske krystallsystemer er alltid de tetteste strukturene
C) *bcc* og *fcc* er like tettpakkede
D) Det er ulikt antall oktaeder- og tetraederhull i *fcc*- og *hcp*-pakking
- 3) Hvor mange C-atomer med sp , sp^2 og sp^3 hybridisering finner du i tetrasyklin (som er et antibiotikum), og hvor mange π -bindinger totalt sett i molekylet?



- A) $\text{sp} = 0$, $\text{sp}^2 = 13$, $\text{sp}^3 = 9$, $\pi = 8$
B) $\text{sp} = 0$, $\text{sp}^2 = 13$, $\text{sp}^3 = 8$, $\pi = 8$
C) $\text{sp} = 0$, $\text{sp}^2 = 11$, $\text{sp}^3 = 7$, $\pi = 8$
D) $\text{sp} = 13$, $\text{sp}^2 = 0$, $\text{sp}^3 = 6$, $\pi = 9$
- 4) Hvilken geometri har molekylet BrF_5 ?
A) Usymmetrisk tetraeder
B) Trigonal bipyramidal
C) Kvadratisk pyramideformet
D) Plankvadratisk

5) Hvilke(t) av disse molekylene er polart?

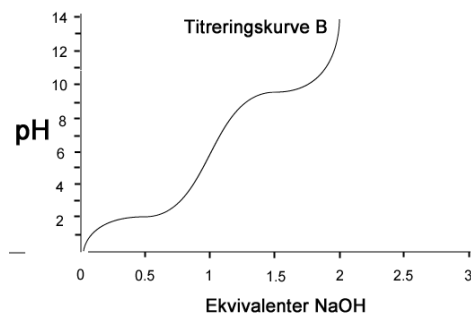
- i) CO_2 ii) SO_2 iii) XeF_2 iv) HCN

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

6) Hvilket utsagn er korrekt for svovelsyre?

- A) Molekylet er usymmetrisk tetraedrisk omkring det sentrale S-atomet og har 4 like lange S–O bindinger
B) Molekylet er tetraedrisk omkring det sentrale S-atomet og har 4 like lange S–O bindinger
C) Molekylet er plankvadratisk omkring det sentrale S-atomet og har 2 korte og 2 lange S–O bindinger
D) Molekylet er tetraedrisk omkring det sentrale S-atomet og har 2 korte og 2 lange S–O bindinger

7) Hvilket utsagn er ikke korrekt for titreringskurven til aminosyren alanin?



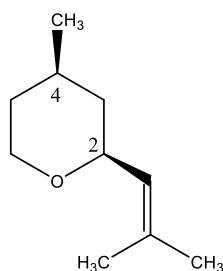
- A) pH etter tilsetning av 0,5 ekvivalenter NaOH er ca. 2
B) pH ved andre halvtitreringspunkt er ca. 9,5
C) Ved pH 13 er alanin fullstendig protonert
D) Ved pH 2 fungerer alanin som en buffer

8) Hvilken av følgende løsninger er ikke en buffer?

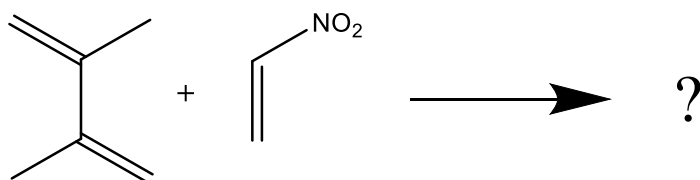
- A) 90 mL 0,1 M CH_3COOH + 40 mL 0,1 M NaOH
B) 45 mL 0,1 M CH_3COONa + 50 mL 0,1 M HCl
C) 90 mL 0,1 M CH_3COOH + 50 mL 0,1 M NaOH
D) 90 mL 0,1 M CH_3COONa + 40 mL 0,1 M HCl

9) Hva er de korrekte konfigurasjonene til stereosentrene i på følgende molekyl?

- A) (2*R*,4*S*)
- B) (2*R*,4*R*)
- C) (2*S*,4*S*)
- D) (2*S*, 4*R*)

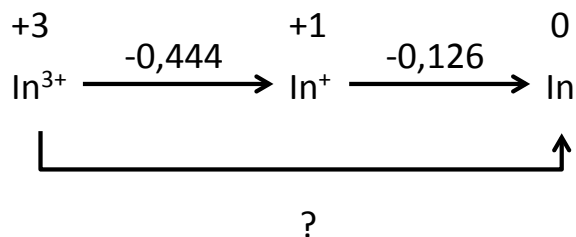


10) Hva blir produktet av følgende Diels-Alder-reaksjon?



- A) 1,2-dimetyl-4-nitrosykloheks-1-en
- B) 1,2-dimetyl-4-nitrosykloheks-1-an
- C) 1,2-dimetyl-3-nitrosykloheks-1-en
- D) 4,5-dimetyl-1-nitrosykloheks-1-en

11) Latimerdiagrammet til indium er gitt ved



Hva er reduksjonspotensialet for reduksjon av In^{3+} til In ?

- A) -0,338 V
- B) -0,318 V
- C) -0,570 V
- D) -0,190 V

12) En galvanisk celle består av to halvceller med Ag, Ag^{+} (1.0 M) og $\text{Zn}, \text{Zn}^{2+}$ (1.0 M). Hvilken av påstandene under er feil?

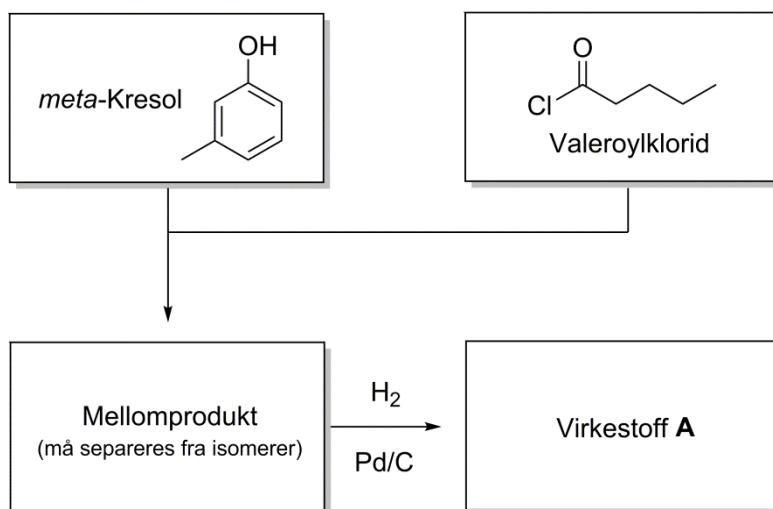
- A) Zn-elektroden er anoden.
- B) Elektronene vil gå fra Zn-elektroden til Ag-elektroden
- C) Reduksjonen skjer på Zn-elektroden
- D) Zn-elektrodens masse vil gradvis minske når cellen er i bruk.

Oppgave 2 (12 poeng)

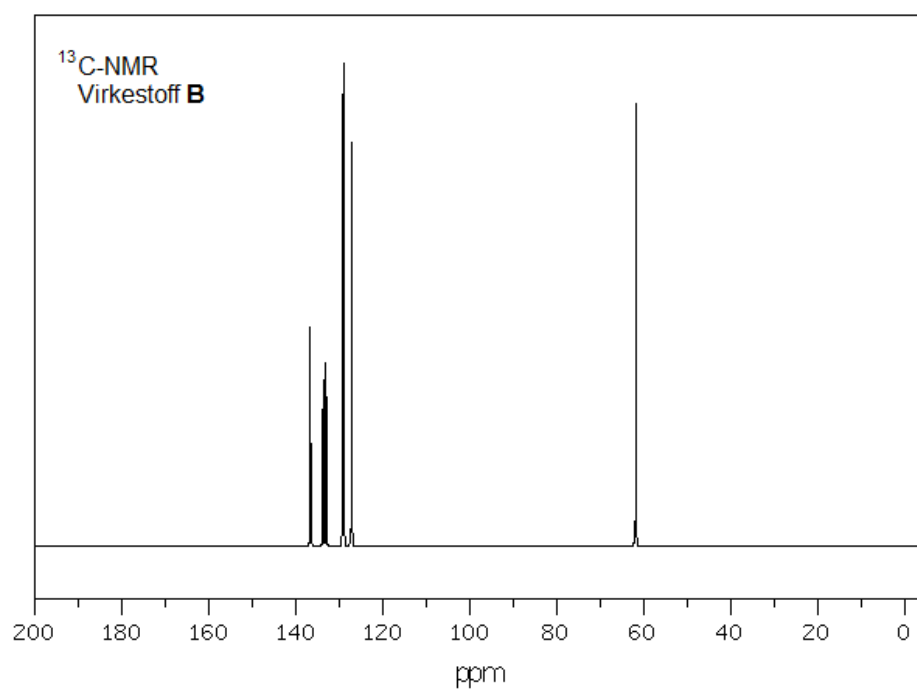
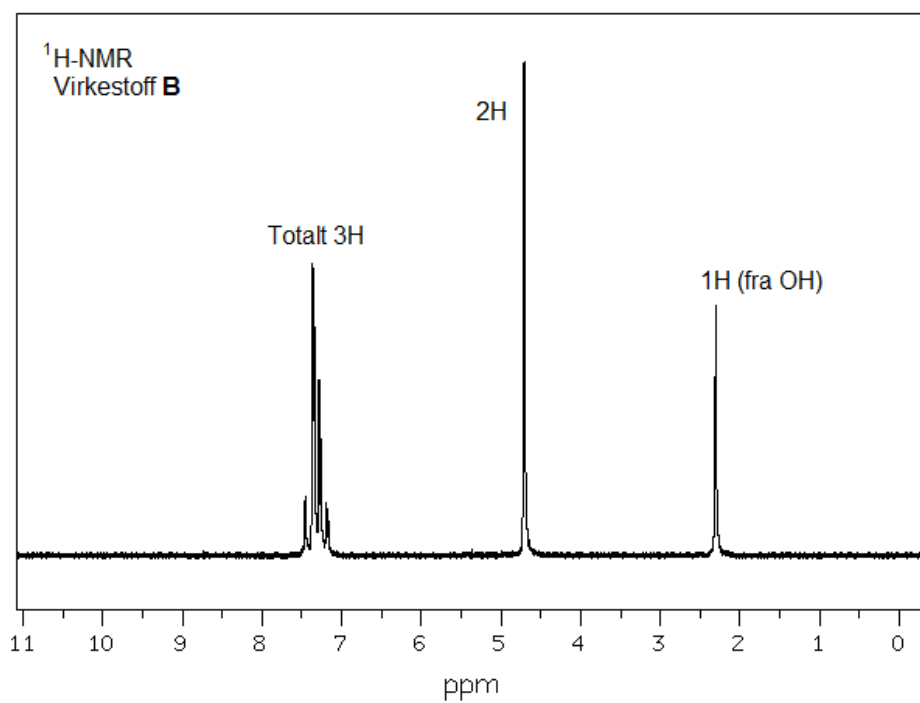
Weifa AS er et norsk legemiddelfirma grunnlagt i 1940. Weifa markedsfører en rekke kjente legemiddelprodukter, slik som Paracet[®], Ibux[®] og Pyrisept[®]. Selskapet har nylig lansert legemiddelet Solvivo[®] mot sår hals. Dette produktet er formulert som sugetabletter som skal lindre smerte i svelg og hals.

Solvivo[®] inneholder to medisinske virkestoffer med hemmende effekt på bakterier, forbindelser som i denne oppgaven er referert til som virkestoffene **A** og **B**. I denne oppgaven skal du blant annet identifisere de kjemiske strukturene til disse to virkestoffene.

- a) Virkestoff **A** omtales på pakningen til Solvivo[®] som amylmetakresol (kresol er et hevdnavn for metylfenol, og amyl er et gammelt navn for atomgruppen pentyl). Virkestoff **A** har summeformelen $C_{12}H_{18}O$. En syntese av virkestoff **A** med utgangspunkt i *meta*-kresol og valeroylklorid er skissert nedenfor. Mellomproduktet i syntesen dannes som en blanding av hovedsakelig tre isomerer. Hva er de kjemiske strukturene til disse tre mellomproduktene?



- b) Hvis vi ser bort fra fenolgruppen i virkestoff **A**, så har denne forbindelsen et 1,4-forhold (*para*-forhold) mellom de to gjenværende substituentene på den aromatiske ringen. Hva er den kjemiske strukturen til virkestoff **A**?
- c) Virkestoff **B** er en 1,2,4-trisubstituert aromatisk alkohol med summeformel $C_7H_6Cl_2O$ (det er ikke en fenol, og substituenten i posisjon 1 inneholder karbon). ^1H -NMR og ^{13}C -NMR spektra for virkestoff **B** er gitt på neste side. Hva er den kjemiske strukturen til virkestoff **B**?



Oppgave 3 (12 poeng)

Kobberklorid finnes i to ulike stabile varianter; nantokitt (CuCl) og tolbakitt (CuCl_2). I denne oppgaven skal vi ta en titt på strukturene til disse forbindelsene. Kobber(I)klorid krystalliserer i sinkblendestrukturen. Kloridionene danner et flatesentrert kubisk gitter, og kobber(I)kationene okkuperer halvparten av alle tetraderhull. Enhetscelleparameterne for CuCl er $a = b = c = 5,454 \text{ \AA}$.

- a) Hvor mange formelenheter er det per enhetscelle for denne strukturen?
- b) Hva er tettheten til CuCl ? Oppgi svaret i g/cm^3 eller tilsvarende enhet.
- c) Hva er ioneradien til klorid i denne strukturen, dersom vi antar at ionene som spenner ut enhetscellen er kuler som berører hverandre?

Kobber(II)klorid har på sin side en enhetscelle som minner om CdI_2 -strukturen. Her danner kloridionene et *hcp*-gitter, og kobber(II)kationene setter seg i oktaederhull i dette gitteret.

- d) Hvor stor andel av oktaederhullene er okkupert av kobber(II)kationer?
- e) Vil du anta at CuCl eller CuCl_2 har størst tetthet? Begrunn svaret ditt.

CuCl er relativt ustabilt, ettersom Cu^+ relativt lett disproporsjonerer til Cu^{2+} og Cu .

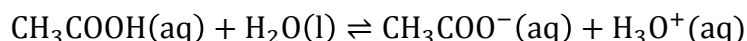
- f) Skriv den balanserte reaksjonsligningen for disproporsjonering av CuCl .

Oppgave 4 (15 poeng)

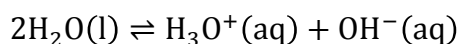
I hele denne oppgaven kan du anta at temperaturen er 25°C .

- a) Hva er syrekonstanten til hydroniumionet, H_3O^+ ?

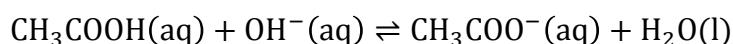
Syrekonstanten til eddiksyre er $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.



Vannets autoprotolysekonstant er $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$. Autoprotolysen (se reaksjonsligning under) er en endoterm prosess, med $\Delta H_w^\circ = 341,67 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.



- b) Bestem ΔH° for reaksjonen



gitt opplysningene over og følgende termodynamiske data

$$\Delta H_f^o(\text{CH}_3\text{COOH}) = -485,76 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_f^o(\text{CH}_3\text{COO}^-) = -486,01 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$S_{\text{CH}_3\text{COOH}}^o = 178,7 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

$$\Delta H_f^o(\text{H}_2\text{O}) = -285,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_f^o(\text{H}_3\text{O}^+) = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

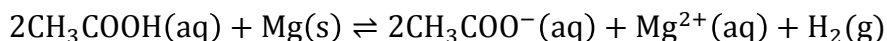
$$S_{\text{H}_2\text{O}}^o = 69,91 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

$$S_{\text{H}_3\text{O}^+}^o = 0 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

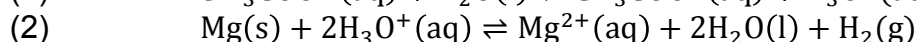
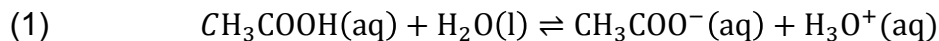
Hint: Skriv reaksjonen som en sum av to reaksjoner du kjenner eller kan bestemme ΔH^o for.

- c) Hva er standard entropien til acetat? Hvis du ikke klarte å løse deloppgave b, kan du bruke $\Delta H_1^o = 300,00 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ for protolyselikevekten til eddiksyre (dette er **ikke** samme reaksjon som er oppgitt i starten på oppgave b)

Eddiksyre kan reagere med magnesium under dannelse av hydrogengass. Netto reaksjonsligning for denne prosessen er



Prosesen kan betraktes som sammensatt av følgende to trinn



- d) Hvor stor er endringen i standard Gibbs fri energi for trinn (2) isolert sett?

Dersom du ikke klarte deloppgave d, kan du i fortsettelsen bruke $\Delta G_2^o = -450 \text{ kJ}$.

- e) Vil det dannes hydrogengass hvis en legger en magnesiumbit i en buffer laget ved å blande like volum 0,10 M magnesiumacetat og 0,10 M eddiksyre? Bufferen befinner seg i en beholder med et deltrykk av hydrogen over væsken på $p_{\text{H}_2} = 1,0 \text{ bar}$.

Anta nå at magnesiumbiten i deloppgave e veier 4,00 g, bufferen har et volum på 0,50 L og befinner seg i en sylindrisk beholder med totalvolum 1,00 L utstyrt med et bevegelig stempel. Anta videre at vi lar alt magnesiumet reagere før vi veldig gradvis lar stempelet bevege seg mot et ytre trykk som hele tiden balanserer det indre trykket i beholderen. Temperaturen er hele tiden 25°C og hydrogenet oppfører seg som en idealgass.

- f) Hvor mye endrer entropien til gassen seg fra alt magnesiumet har reagert til trykket i beholderen er lik 1,0 bar?

Oppgave 5 (10 poeng)

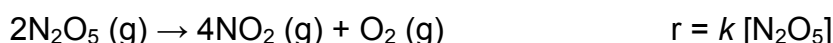
A. En nedbrytningsreaksjon

Aceton er et viktig organisk løsemiddel som blant annet brukes til å løse opp fett, voks, lim og neglelakk for å nevne noen få eksempler. Aceton er ustabilt ved høy temperatur og brytes ned til metan og keten (COCH_2) gjennom en første ordens reaksjon. Ved 600°C er hastighetskonstanten $8,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

- Skriv ned balansert ligning for nedbrytning av aceton, med strukturformel for keten.
- Hva er halveringstiden for nedbryting av aceton ved 600°C ?
- Hvor lang tid tar det å bryte ned 90% av acetonet ved 600°C ?

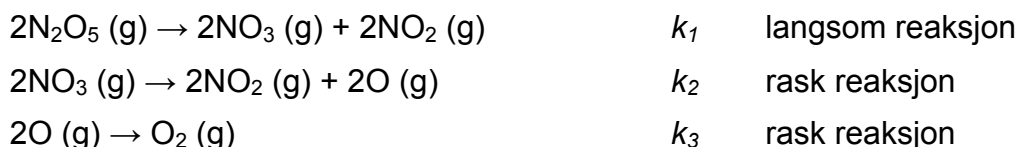
B. En reaksjonsmekanisme

Gitt følgende reaksjon med tilhørende hastighetslov

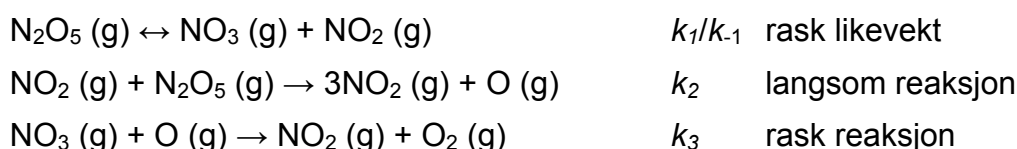


For hver av følgende mekanismer, forklar og vis ved utregning om de er mulige mekanismer for reaksjonen eller ikke.

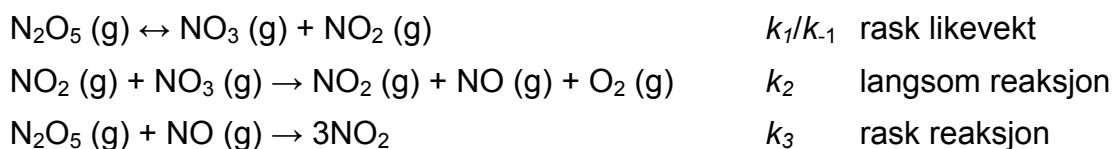
Mekanisme I



Mekanisme II

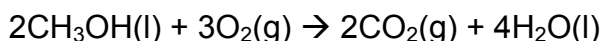


Mekanisme III



Oppgave 6 (12 poeng)

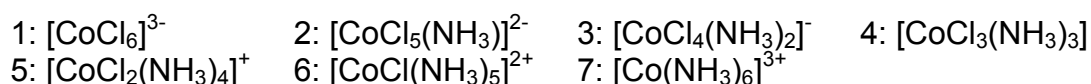
Brenselceller basert på forbrenning av metanol kan være en mulig erstatning for fossilt brensel. Reaksjonen er gitt ved



- a) Skriv balanserte reaksjonsligninger for halvreaksjonene som skjer i sur løsning i denne brenselcellen ved
- Anoden
 - Katoden
- b) Regn ut ΔG° for reaksjonen i brenselcellen, gitt at E° er 1,21 V.
- c) E° for halvreaksjonen til $\text{O}_2(\text{g})$ er 1,23 V i 1 M H^+ . Beregn E° i 1 M OH^- . Du kan anta at $p(\text{O}_2)=1$.
- d) Nevn to fordeler ved å kjøre denne reaksjonen i en brenselcelle i stedet for å forbrenne metanol og så omdanne varmen fra forbrenningen til elektrisitet

Oppgave 7 (15 poeng)

Vi tar utgangspunkt i sju ganske like komplekser av kobolt, ammoniakk og klorid. Disse forbindelsene var veldig viktige i den tidlige forståelsen av uorganisk komplekskjemi. Forbindelsene er gitt under og er nummererte 1-7. Alle forbindelsene har oktaedrisk koordinasjon av ligandene.



- a) Hvor mange koordinasjonsisomere finnes det av 2, 3, 4, 5 og 6?
- b) Tegn alle isomerene til 4. Hvor mange av isomerene er kirale?
- c) Hvordan kan du med ^1H -NMR skille koordinasjonsisomerene til 4? Er det mulig å skille koordinasjonsisomerene til 3 og 5 med samme metode?
- d) Hvor mange d-elektroner har Co? Hvordan vil reduksjon av Co(III) til Co(II) påvirke Δ_o (splittingsenergien)?
- e) Hvilket kompleks vil ha høyest sannsynlighet for å være høyspinn? Vis elektronkonfigurasjonen for e_g og t_{2g} til Co^{3+} i både høy- og lavspinn.
- f) Forklar kort hvorfor den faktiske fordelingen av d-orbitalenes energier er annerledes enn den forenklede modellen vi bruker i kompleksene 2-6.

Tabellverdier og formler

Konstanter

Faradays konstant : $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
Gasskonstanten : $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ alternativt
 $R = 0,08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Plancks konstant : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
Massen til elektronet: $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Lyshastigheten: $c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

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