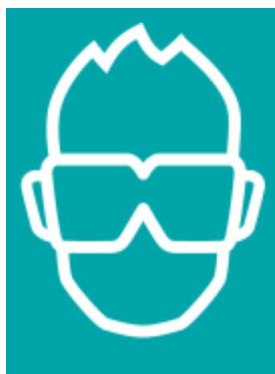


Norsk finale



Kvalifisering til den
50. Internasjonale kjemiolympiaden 2018
Bratislava, Slovakia & Praha, Tsjekkia



Dag: Fredag 16. mars 2018.

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.

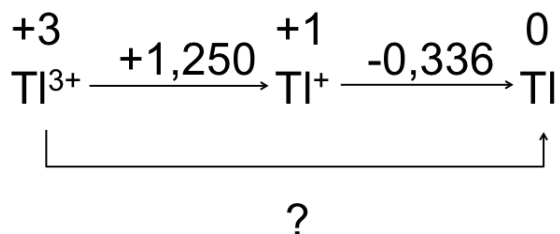
SKRIV TYDELIG SÅ DU IKKE MISTER POENG PGA UKLARHETER !!

Besvarelsen føres på egne ark. Du kan beholde oppgaveheftet.

Oppgave 1 (20 poeng – 2 poeng per deloppgave)

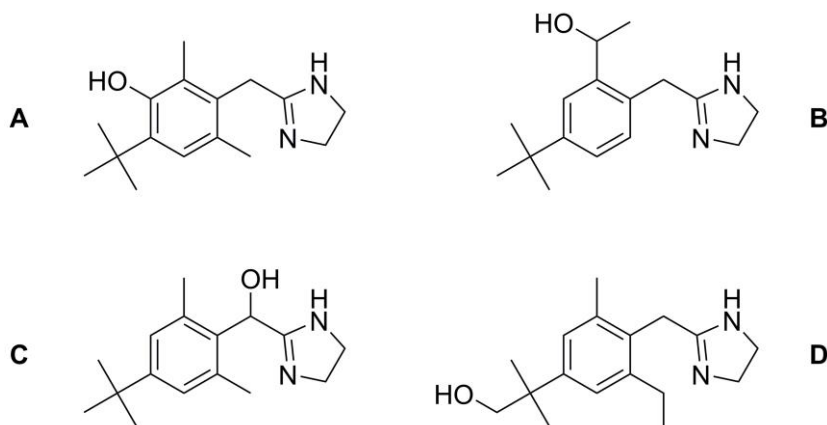
Hvert av spørsmålene i denne oppgaven skal besvares ved å angi bokstavkoden til det alternativet som er korrekt. *Kun ett svar* er korrekt for hvert spørsmål.

- 1) Hvilket utsagn er korrekt for en katalysator?
 - A) En katalysator øker reaksjonshastigheten og utbyttet av en reaksjon
 - B) En katalysator endrer aktiveringsenergien og likevektskonstanten for en reaksjon
 - C) En katalysator kan endre reaksjonsmekanismen og aktiveringsenergien for en reaksjon
 - D) En katalysator endrer hastighetskonstanten og likevektskonstanten for en reaksjon
- 2) For reaksjonen $A + 3B \rightarrow 2C$ er forholdet mellom hastigheten for forbruk av B og hastigheten for dannelse av C gitt ved?
 - A) 3:2
 - B) 2:3
 - C) 2:1
 - D) 1:1
- 3) Tre ballonger er fylt med like mange atomer av henholdsvis He, Ar og Xe. Ballongene er ved samme temperatur og trykk. Hvilket av utsagnene under er riktig?
 - A) Ballongene inneholder samme masse av gassene.
 - B) Ballongene har det samme volumet
 - C) Tettheten til de tre gassene er den samme
 - D) Gjennomsnittshastigheten til atomene i de forskjellige ballongene er den samme
- 4) Latimerdiagrammet til thallium er vist nedenfor. Hva er reduksjonspotensialet for reduksjon av Tl^{3+} til Tl ?



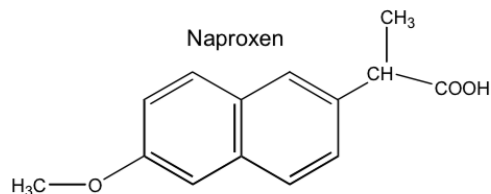
- A) + 1,586 V
- B) + 0,914 V
- C) + 0,721 V
- D) + 0,457 V

- 5) Såpe er en type rengjøringsmidler som lages ved å behandle fettstoffer – som er estere av glyserol og fettsyrer – med natrium- eller kaliumhydroksid. Hvilket utsagn nedenfor er korrekt?
- A) Produksjonen av såpe er en basekatalysert hydrolyse av estere som gir glyserol og fettsyrer som hovedprodukter
 - B) Produksjonen av såpe er en basekatalysert substitusjon av estere som gir glyserol og fettsyrer som hovedprodukter
 - C) Produksjonen av såpe er en kondensasjon av glyserol og fettsyrer som gir alkalisalter av fettsyrer som hovedprodukter
 - D) Produksjonen av såpe er en basekatalysert hydrolyse av estere som gir glyserol og alkalisalter av fettsyrer som hovedprodukter
- 6) Oksymetazolin ($C_{16}H_{24}N_2O$) er det aktive virkestoffet i nesensprøyen Rhinox[®]. Denne akirale forbindelsen har basiske egenskaper og brukes i form av et hydrokloridsalt. Hvilken av forbindelsene **A-D** nedenfor er oksymetazolin?



- A) Forbindelse **A** er oksymetazolin
 - B) Forbindelse **B** er oksymetazolin
 - C) Forbindelse **C** er oksymetazolin
 - D) Forbindelse **D** er oksymetazolin
- 7) Hvilket av følgende molekyler har en T-formet struktur?
- A) NF_3
 - B) BCl_3
 - C) IBr_3
 - D) SO_3

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



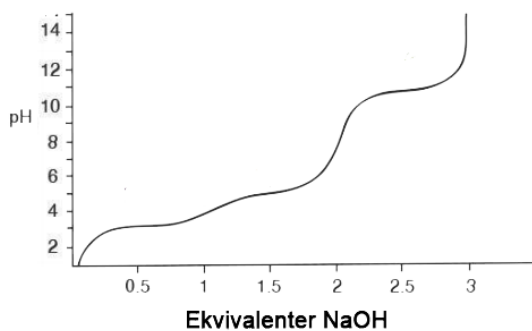
- A) $sp = 0$, $sp^2 = 10$, $sp^3 = 4$, $\pi = 5$
 B) $sp = 0$, $sp^2 = 11$, $sp^3 = 3$, $\pi = 6$
 C) $sp = 0$, $sp^2 = 11$, $sp^3 = 3$, $\pi = 5$
 D) $sp = 1$, $sp^2 = 9$, $sp^3 = 4$, $\pi = 5$

- 9) Hvilke(t) av disse molekylene er polart?

i) SO_3 ii) NF_3 iii) XeF_2 iv) XeF_4

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

- 10) Hvilket utsagn er ikke korrekt for titreringskurven til den treprotiske aminosyren asparaginsyre?

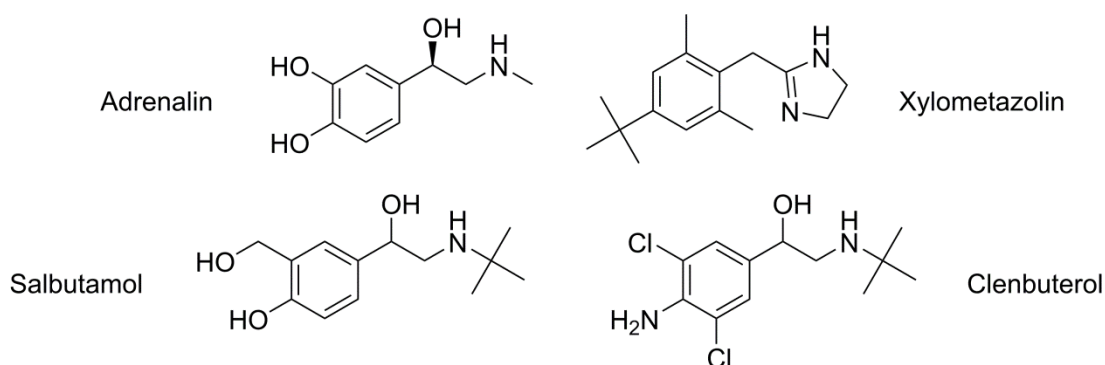


- A) pH etter tilsetning av 2,5 ekvivalenter NaOH er ca. 11
 B) pH ved første ekvivalenspunkt er ca. 4
 C) Ved pH 13 er asparaginsyre negativt ladet
 D) Ved pH 3, 8 og 11 fungerer asparaginsyre som en buffer

Oppgave 2 (14 poeng)

Adrenalin er et hormon som dannes i binyrene – to hormonproduserende kjertler plassert oppå hver sin nyre – og utskilles i blodet. Ved å virke på såkalte adrenerge reseptorer får det blant annet blodårer i hud og bukholens organer til å trekke seg sammen – blodårene i hjertet og arbeidende muskler vil derimot åpnes opp.

Det finnes flere typer adrenerge reseptorer i kroppen. Ved å bruke legemidler som selektivt binder seg til ulike typer kan man oppnå ønskede fysiologiske responser. Xylometazolin, salbutamol og clenbuterol er alle slike selektive stimulatorer for adrenerge reseptorer. Deres kjemiske strukturer er gitt i figuren nedenfor.



- a) Tegn av strukturen til adrenalin og merk alle kirale sentra som forekommer i adrenalin. Angi absolutt konfigurasjon (*R* eller *S*) for alle slike kirale sentra.

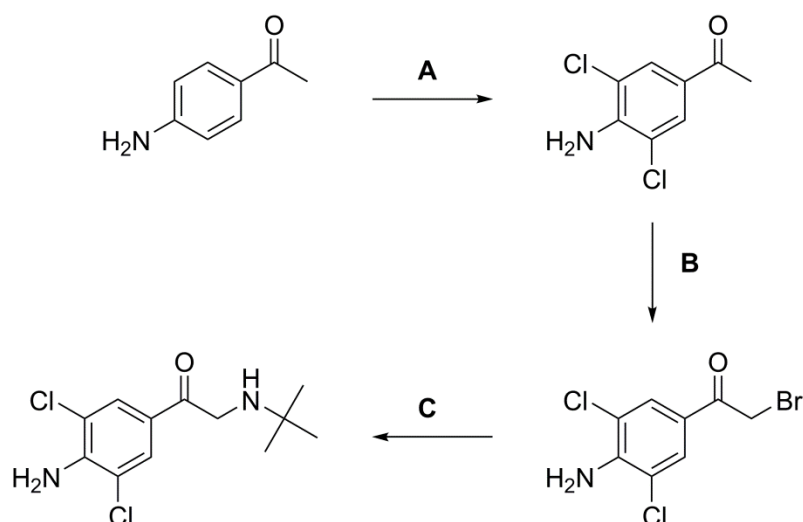
Xylometazolin er det aktive virkestoffet i nesepriper som Otrivin[®] og Zymelin[®]. Stoffet forårsaker sammentrekning av blodårer i nesen.

- b) Tegn av strukturen til xylometazolin og merk alle kirale sentra som forekommer i xylometazolin. Angi absolutt konfigurasjon (*R* eller *S*) for alle slike kirale sentra.

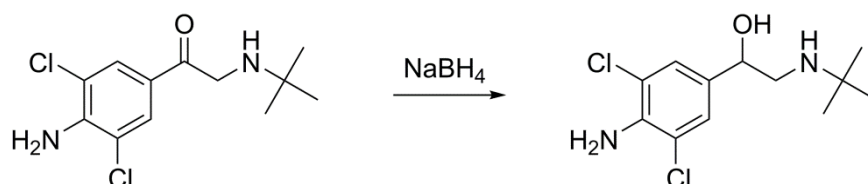
Salbutamol utvider luftveiene og er kjent i Norge som astmamedisinen Ventoline[®]. Den omfattende bruken av dette legemiddelet i det norske skilandslaget har nylig vært gjenstand for mye diskusjon. Clenbuterol er en medisin som ligner salbutamol, og stoffet har vært sentralt i en rekke dopingskandaler opp gjennom årene.

- c) Salbutamol selges som en racemisk blanding, men det er (*R*)-enantiomeren som gir opphav til den farmakologiske virkningen. Tegn (*R*)-salbutamol.

- d) De første trinnene av en mulig syntese av clenbuterol er vist i figuren nedenfor. Foreslå identiteten til reagensene **A**, **B** og **C**. Du trenger ikke å oppgi katalysatorer, løsemidler og hjelpereagenser, eller på annen måte spesifisere reaksjonsbetingelsene nærmere.



- e) Det siste trinnet i en mulig syntese av clenbuterol er vist i figuren nedenfor. Tegn opp de to mulige enantiomerene av clenbuterol som dannes i denne reaksjonen. Vil man få mest av (*R*)- eller (*S*)-enantiomeren?

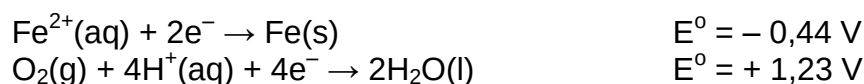


- f) Xylometazolin, salbutamol og clenbuterol brukes alle i form av salter med sterke syrer (sulfatsalter eller hydrokloridsalter). Tegn av molekylene og sett ring rundt de strukturelementene/atomene i hver av disse forbindelsene som protoneres av vanlige syrer.

Oppgave 3 (12 poeng)

Korrosjon av jern (rustdannelse) er en elektrokjemisk prosess hvor metallisk jern først går i løsning som Fe^{2+} -ioner. Fe^{2+} -ionene reagerer videre og danner rust, som er en blanding av jernoksider og jernhydroksider.

For de første delene av oppgaven er følgende halvreaksjoner og deres standard reduksjonspotensialer relevante.



- Skriv en balansert reaksjonsligning for reaksjonen mellom metallisk jern og O_2 .
- Beregn standard cellepotensialet for reaksjonen du beskrev i deloppgave a.

- c) Beregn cellepotensialet hvis reaksjonen i deloppgave **b** skjer ved pH = 4, antatt at temperaturen og alle andre konsentrasjoner er som de var i standardcellen i deloppgave **b**.
- d) Bruk reaksjonspotensialet til halvreaksjonen under, samt informasjon du har fått tidligere i oppgaven til å beregne løselighetsproduktet K_{sp} for $\text{Fe}(\text{OH})_2$.



- e) Et objekt som er laget av jern kan beskyttes mot rustdannelse med et belegget av tinn. Dette virker godt, så lenge belegget er perfekt bevart. Med en gang det kommer en rift i belegget går faktisk rustdannelsen raskere enn den ville gjort uten tinnbelegget. Bruk elektrokjemiske prinsipper til å forklare hvorfor rustdannelsen går raskere hvis tinnbelegget ikke er i perfekt stand. Standard reduksjonspotensiale for tinn er:



Oppgave 4 (8 poeng)

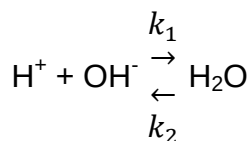
En kjemikalietank laget av et varmeledende materiale og utstyrt med et bevegelig stempel er fylt med 100,0 L karbondisulfid, CS_2 . Tanken står i Mitribah i Kuwait. 21. juli 2016 var en ekstremt varm dag i Mitribah. Allerede før kl. 6 om morgenen var det oppunder kokepunktet til karbondisulfid ($45,82^\circ\text{C}$), og temperaturen fortsatte å stige til $54,00^\circ\text{C}$ i løpet av dagen. Lufttrykket var hele tiden svært nær 1 bar. Tettheten til flytende karbondisulfid er $1,263 \text{ g/cm}^3$, den molare fordampningsentalpien er $26,74 \text{ kJ/mol}$ og den molare varmekapasiteten til karbondisulfidgass ved konstant volum $C_V = 4,92R$. Hvor mye økte entropien i tanken fra tidlig om morgenen til makstemperaturen ble nådd? Du kan anta at karbondisulfid i gassform oppfører seg som en idealgass.

Hint: Sett sammen en reversibel sti fra utgangstilstanden til slutttilstanden og summer bidragene.

Oppgave 5 (15 poeng)

A. En rask reaksjon

Nøytralisering av syre og base er blant de raskeste reaksjoner som finnes. Gitt den enkle nøytraliseringsreaksjonen



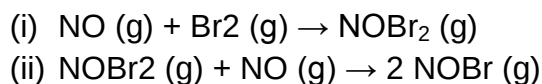
hvor k_1 og k_2 er reaksjonshastighetene for reaksjonene i de to ulike retningene. Den midlere reaksjonsentalpien til denne reaksjonen er gitt ved $\Delta H = -49,65 \text{ kJ/mol}$ i

temperaturområdet 298 – 373 K. Tettheten til vann er 1,000 g/cm³. Vann har pH = 7,00 ved 298 K.

- Beregn likevektkonstanten $K = \frac{[H_2O]}{[H^+][OH^-]}$ for nøytraliseringsreaksjonen over.
- Hva er forholdet mellom k_1 og k_2 , dvs k_1/k_2 ?
- Beregn entropiforandringen for den samme reaksjonen.
- Beregn pH for kokende vann ($T = 373\text{ K}$), antatt at entalpi- og entropiforandringene er de samme ved både 289 K og 373 K.
- Skriv hastighetsloven for *endring av $[H_2O]$* (dvs $d[H_2O]/dt$) som funksjon av $[H_2O]$, $[H^+]$, $[OH^-]$, k_1 og k_2 som følger av reaksjonslikningen over.

B. En enkel reaksjonsmekanisme

En foreslått mekanisme for dannelse av nitrosylbromid er



- Skriv opp totalreaksjonen for denne reaksjonen.
- Utlede hastighetsloven som følger av mekanismen hvis første trinn er det hastighetsbestemmende. Kun reaktantkonsentrasjoner skal inngå i svaret.
- Utlede hastighetsloven som følger av mekanismen hvis andre trinn er det hastighetsbestemmende. Kun reaktantkonsentrasjoner skal inngå i svaret.
- Et forsøk viser at nitrosylbromid dannes fire ganger så raskt ved dobling av startkonsentrasjonen av NO (g). Hvilken mekanisme er i overensstemmelse med dette forsøket?

C. Enda en reaksjonsmekanisme

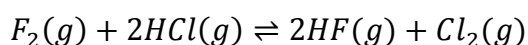
En mekanisme for en reaksjon mellom stoffene **A** og **B** er gitt ved:



- Skriv opp totalreaksjonen for denne reaksjonen.
- Utlede hastighetsloven for reaksjonen.

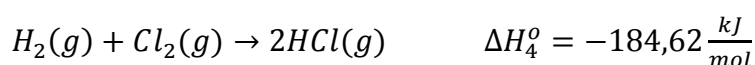
Oppgave 6 (12 poeng)

Elementært fluor (F_2) er et sterkt oksidasjonsmiddel. I en blanding av fluorgass og hydrogenkloridgass vil følgende likevekt etter hvert innstille seg



Anta at totaltrykket av fluor og hydrogenklorid i en reaksjonsbeholder med konstant volum er 2 bar før gassene begynner å reagere med hverandre. Reaksjonsbeholderen kan fritt utveksle varme med omgivelsene.

- a) Hva blir totaltrykket i beholderen etter at kjemisk og termisk likevekt har innstilt seg? Du kan anta at alle komponentene oppfører seg som idealgasser.
- b) Vil svaret i a) også være gyldig dersom vi dropper antagelsen om ideell oppførsel? Begrunn svaret.
- c) Bestem standard reaksjonsentalpien, ΔH^o , for reaksjonen over (fra venstre til høyre) gitt følgende termodynamiske data



Dersom du ikke klarte oppgave a) kan du i fortsettelsen av oppgaven bruke

$$\Delta H^o = -400 \frac{kJ}{mol}.$$

- d) Likevektskonstanten for reaksjonen er $2,17 \cdot 10^{53}$ ved $75^\circ C$ og konstant trykk. Hva er likevektskonstanten til reaksjonen ved $25^\circ C$?
- e) Hva er det maksimale nyttige arbeidet vi kan få ut av systemet når $1,0 \cdot 10^{-5} mol$ F_2 reagerer med $2,0 \cdot 10^{-5} mol$ HCl ved $25^\circ C$ når deltrykkene av gassene tilfredsstiller

$$p_{HF} = 3p_{HCl} \quad p_{Cl_2} = 2p_{F_2}$$

Hint: Du kan anta at deltrykkene ikke endrer seg i nevneverdig grad som følge av reaksjonen.

Oppgave 7 (15 poeng)

I denne oppgaven skal vi ta en titt på nikkel og dets oksider. Nikkel er i naturen stort sett sterkt bundet til svovel, spesielt i form av det sterkt jernholdige mineralet entlanditt $(Ni,Fe)_9S_8$, som man finner sammen med en rekke andre jern-mineraler. Typisk nikkelinnhold i slike malmtyper er 1 – 3 %.

- a) Hva er masseprosenten av nikkel i mineralet entlanditt med sammensetning $Ni_4Fe_5S_8$?

Elementært, metallisk, nikkel fremstilles fra disse mineralene gjennom reduksjonsprosesser.

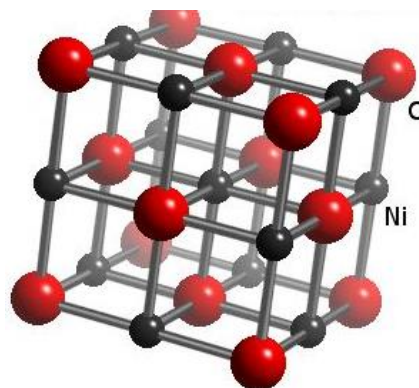
- b) Anta en generell formel for nikkelsulfid, NiS , og foreslå en reduksjonsprosess med en balansert ligning der metallisk nikkel framstilles ved hjelp av

karbonmonoksid. Merk at kalsiumoksid benyttes som «svovel-fanger». *Hint:* Kun NiS, CO og CaO inngår på reaktantsiden.

Rent nikkell(II)oksid er ekstremt sjelden i naturen, og framstilles enklest ved oppvarming av nikkell i oksygenatmosfære.

- c) Skriv balansert reaksjonsligning for dannelselse av nikkell(II)oksid fra nikkellmetall og oksygen-gass under oppvarming.

Faktisk finnes det bare ett kjent stabilt nikkelloksid: nikkell(II)oksid. Dette saltet har en NaCl-type struktur, der oksygenatomene danner det kubisk tettpakkede gitteret. Enhetscellen har dimensjoner $a = b = c = 0,4177 \text{ nm}$.



- d) Hvor mange formelenheter NiO er det i enhetscellen for NiO?
- e) Hva er den teoretiske tettheten for nikkell(II)oksid?
- f) Nikkell(II)oksid er grønt. Hvilken/hvilke farge/farger er det på lyset som blir absorbert?
- g) Hvor mange d-elektroner har nikkell(II)?

Nikkell er som oftest koordinert enten oktaedrisk eller tetraedrisk i kompleksstrukturer.

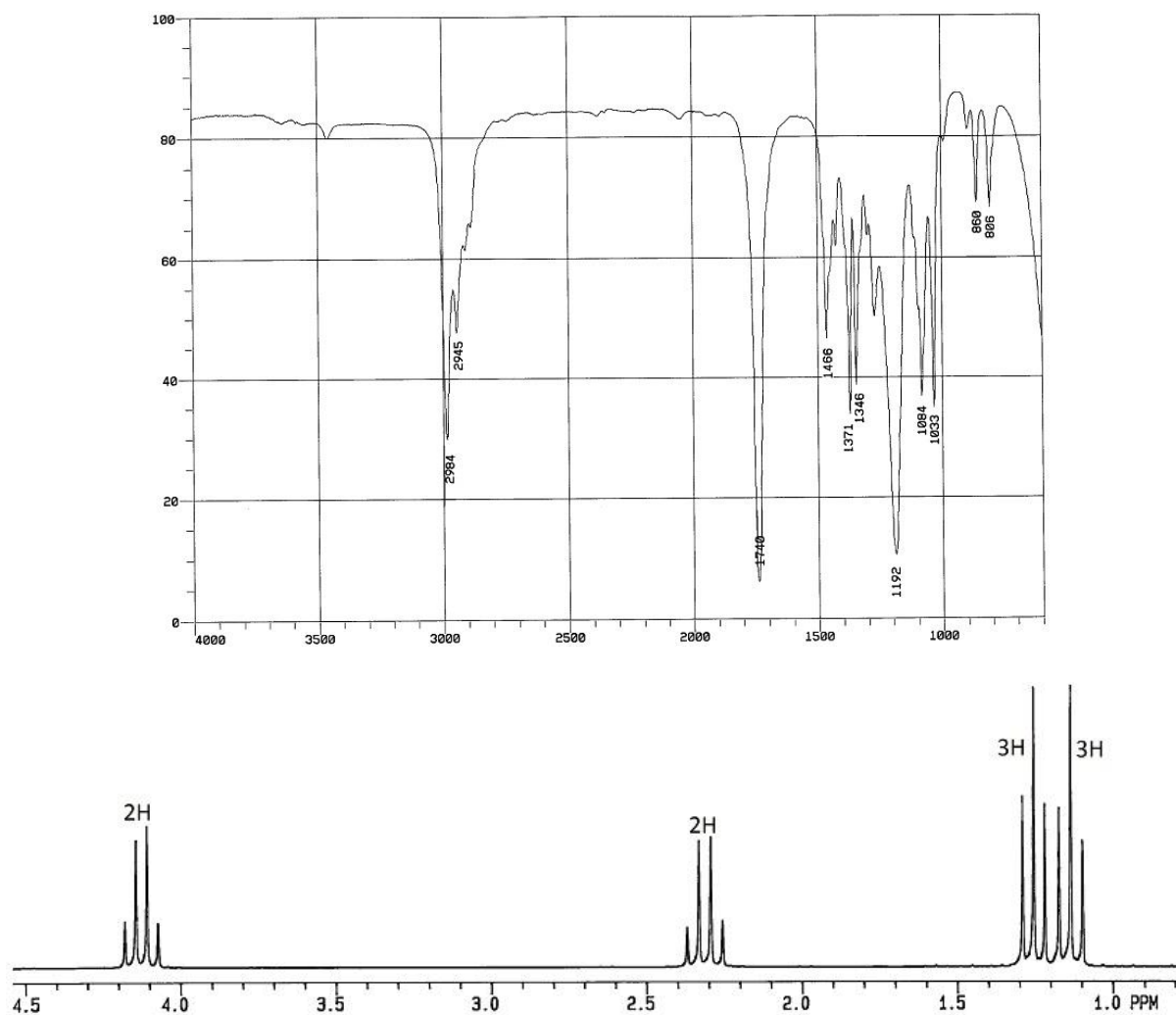
- h) Tegn opp elektronkonfigurasjonen for tetraedrisk og oktaedrisk koordinert nikkell(II) i hvert sitt orbitalenergidisgram, og markér energidifferansene Δ_o og Δ_t . Kan man se forskjell på tetraedrisk og oktaedrisk koordinert nikkell(II) ved å måle det magnetiske momentet (antall uparede elektroner)? Forklar hvorfor/hvorfor ikke.
- i) Blir Δ_o/Δ_t større eller mindre hvis:
- Vi bytter ut Ni med Pd
 - Vi bytter ut O med 2 CN^-
 - Vi oksiderer Ni(II) til Ni(III)

Nikkell(III)oksid er rapportert å eksistere som en overflateforbindelse, men er ikke kjent i bulkform. En svært viktig nikkelforbindelse med Ni^{3+} , NiOOH (nikkelloksidhydroksid), ble lenge brukt i nikkellmetallhydrid (NMH) batterier. NiOOH framstilles fra reaksjon mellom nikkell(II)hydroksid, sterk base og elementært brom.

- j) Foreslå balansert reaksjonsligning for framstilling av NiOOH.
- k) NiOOH har som oftest en CdI_2 -type struktur. Hva kjennetegner CdI_2 -strukturen?

Oppgave 8 (4 poeng)

Hvilken struktur har den organiske forbindelsen med formel $C_5H_{10}O_2$ som har følgende IR- og ^1H -NMR spektra?



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

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

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