

Norsk finale



Kvalifisering til den
51. internasjonale kjemiolympiaden 2019
Paris, Frankrike



Dag: Fredag 22. mars 2019.

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.

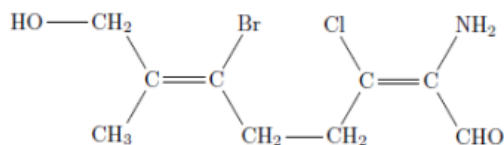
- 1) Metallstykker av bly og sink legges ned i en 1M løsning av $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Ved hvilke(n) metallbit(er) vil det skje en reaksjon?
A) Bly
B) Sink
C) Begge
D) Ingen
- 2) Molar løselighet av $\text{Cr}(\text{OH})_2$ er $3,7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Hva er løselighetsproduktet K_{sp} for $\text{Cr}(\text{OH})_2$?
A) $2,0 \cdot 10^{-16} \text{ M}^3$
B) $3,7 \cdot 10^{-6} \text{ M}^3$
C) $1,37 \cdot 10^{-11} \text{ M}^3$
D) $1,23 \cdot 10^{-6} \text{ M}^3$
- 3) I en Ag/Cu galvanisk celle ble elektroder av sølv og kobber plassert i en løsning med 0,5M Ag^+ og 0,5M Cu^{2+} . Hva kan vi si om cellepotensialet E_{cell} for denne cellen i forhold til standard cellepotensial E^0_{celle} ?
A) $E_{\text{cell}} < E^0_{\text{cell}}$
B) $E_{\text{cell}} > E^0_{\text{cell}}$
C) $E_{\text{cell}} = E^0_{\text{cell}}$
D) Vi kan ikke konkludere om forholdet mellom E_{cell} og E^0_{cell}
- 4) Bestem hvilken specie av mangan som vil disproporsjonere i basisk løsning ut ifra opplysningene i latimerdiagrammet under.
$$\text{MnO}_4^- \xrightarrow{+0,56} \text{MnO}_4^{2-} \xrightarrow{+0,27} \text{MnO}_4^{3-} \xrightarrow{+0,93} \text{MnO}_2 \xrightarrow{+0,146} \text{Mn}_2\text{O}_3 \xrightarrow{-0,234} \text{Mn}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-1,56} \text{Mn}$$

A) $\text{Mn}(\text{OH})_2$
B) Mn_2O_3
C) MnO_2
D) MnO_4^{3-}
- 5) Hva er elektronkonfigurasjonen til Fe^{2+} ?
A) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
B) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$
C) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$
D) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

6) I hvilken av følgende løsninger vil AgCl være minst løselig?

- A) H_2O
- B) 0,1 M NaNO_3
- C) 0,1 M MgCl_2
- D) 0,1 M AgNO_3

7) Hva er riktig betegnelse på stereokjemien i dette molekylet?

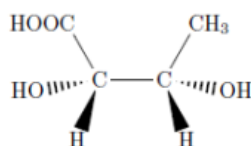


- A) (2Z,6Z)-2-amino-6-brom-8-hydroksy-3-klor-7-metylokta-2,6-dienal
- B) (2E,6Z)-2-amino-6-brom-8-hydroksy-3-klor-7-metylokta-2,6-dienal
- C) (2Z,6E)-2-amino-6-brom-8-hydroksy-3-klor-7-metylokta-2,6-dienal
- D) (2E,6E)-2-amino-6-brom-8-hydroksy-3-klor-7-metylokta-2,6-dienal

8) Hvilken sekvens omdanner toluen (metylbenzen) til 4-brom-3-nitrobenzosyre?

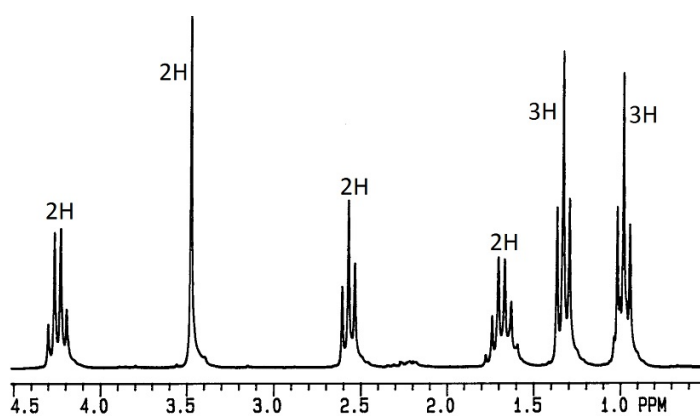
- A) Nitring, bromering, KMnO_4 -oksidasjon
- B) Bromering, nitring, KMnO_4 -oksidasjon
- C) Nitring, KMnO_4 -oksidasjon, bromering
- D) Bromering, KMnO_4 -oksidasjon, nitring

9) Hva er riktig betegnelse på stereokjemien i dette molekylet?

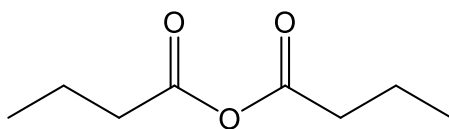


- A) (2R,3R)-2,3-dihydroksybutansyre
- B) (2R,3S)-2,3-dihydroksybutansyre
- C) (2S,3R)-2,3-dihydroksybutansyre
- D) (2S,3S)-2,3-dihydroksybutansyre

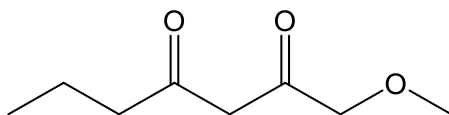
10) Hvilken forbindelse har ^1H -NMR spektrum som vist nedenfor?



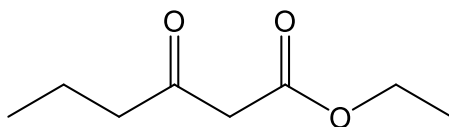
A)



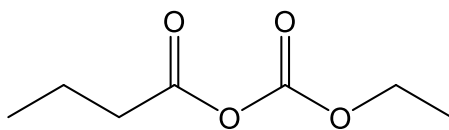
B)



C)

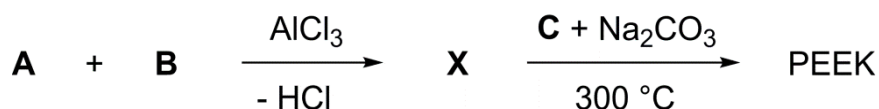


D)

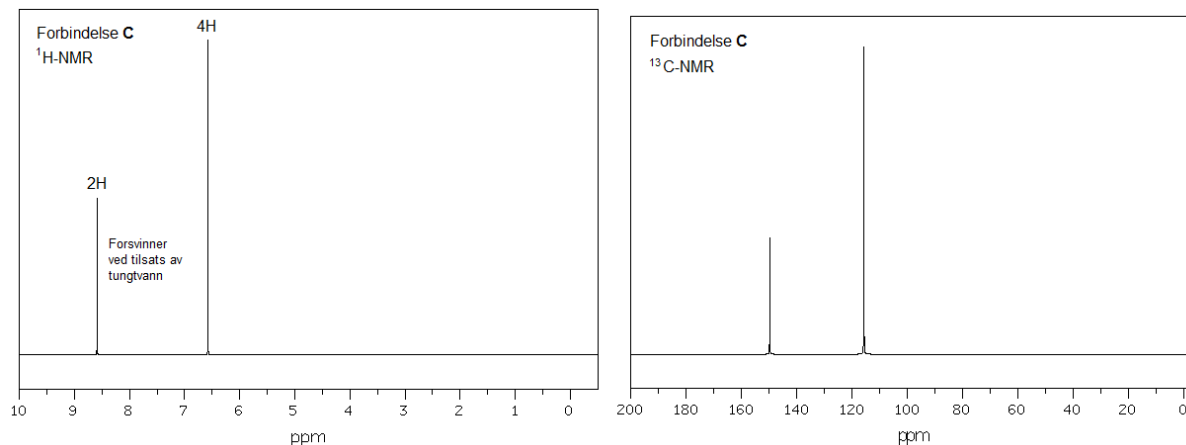


Oppgave 2 (12 poeng)

PEEK (polyetereterketon) er en semikrystallinsk, termoplastisk polymer som har stor mekanisk styrke og god kjemikaliebestandighet i temperaturer helt opp til 250 °C. Dette eksklusive plastmaterialet er biokompatibelt og brukes bl.a. i medisinsk utstyr (implantater), bildeler og elektroniske enheter (f.eks. mobiltelefoner). PEEK er kostbart og lages fra forbindelsene **A**, **B** og **C** som vist i figuren nedenfor.



- a) Forbindelse **A** er et monohalobenzen. Det aktuelle halogen er det mest elektronegative av halogenene. Tegn den kjemiske strukturen til forbindelse **A**.
- b) Forbindelse **B** lages ved at en fluorbenzoesyre (benzoesyre = benzenkarboksylsyre) omgjøres til syrekloridet. Molekylet inneholder en symmetriakse. Tegn den kjemiske strukturen til forbindelse **B**.
- c) Når forbindelsene **A** og **B** reagerer som vist over dannes mellomproduktet **X**. Tegn den kjemiske strukturen til **X** (kun én symmetrisk isomer dannes i vesentlig mengde). Hva kalles denne reaksjonstypen? Hvilken type med organiske forbindelser tilhører mellomproduktet **X**?
- d) ^1H - og ^{13}C -NMR spektra for forbindelse **C** ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) er gitt nedenfor. Tegn den kjemiske strukturen til **C**. Hvilken type med organiske forbindelser tilhører **C**?



- e) Når **C** blandes med natriumkarbonat og **X** i et høyt kokende løsemiddel og varmes til ~300 °C inntreffer en polymerisasjonsreaksjon som resulterer i PEEK. Tegn den kjemiske strukturen til den repeterende enheten i PEEK. Hva slags reaksjonstype er dette, og hva er biproduktet i reaksjonen? Hva slags type polymer er PEEK?

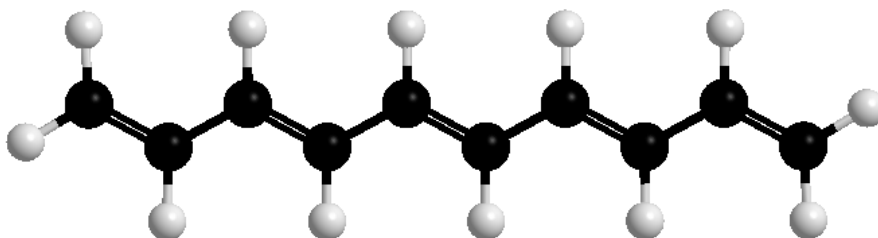
Oppgave 3 (12 poeng)

I denne oppgaven skal vi se hvordan kvantebetraktninger kan brukes til å forstå egenskaper for enkle konjugerte organiske molekyler. Schrödingerligningen for en partikkel-i-boks-system er gitt ved:

$$\frac{-h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

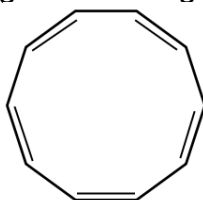
- a) Forklar med enkle ord hva denne ligningen beskriver, og hva de ulike størrelsene representerer.

Vi skal først se på en enkel konjugert kjede; deka-1,3,5,7,9-pentaen. Dette molekylet kan betraktes som et enkelt partikkel-i-boks-system, hvor lengden på boksen kan estimeres til $(2n+1) \cdot 0,135 \text{ nm}$, der n er antall dobbeltbindinger i kjeden.



- b) Beregn lengden på boksen.
- c) Finn de første 6 energinivåene for deka-1,3,5,7,9-pentaen. Dersom du ikke har noen verdi for lengden til det konjugerte systemet kan du bruke 10 Å .
- d) Hva er energiforskjellen for HOMO og LUMO for de delokalisererte elektronene?
- e) Hva er den lengste bølgelengden av elektromagnetisk stråling deka-1,3,5,7,9-pentaen kan absorbere?

Avslutningsvis skal vi se på et partikkel-på-ring-system, dannet av den sykliske varianten av deka-1,3,5,7,9-pentaen: syklodeka-1,3,5,7,9-pentaen. Merk at dette er en teoretisk forbindelse; den er ikke stabilt under standard betingelser. Vi ser på det konjugerte systemet som en ring, og antar at ringen har en radius på $2,23 \text{ Å}$.



- f) Finn de første 4 distinkte energinivåene for det konjugerte systemet i syklodeka-1,3,5,7,9-pentaen.
- g) Hva er den største bølgelengden for elektromagnetisk stråling som syklodeka-1,3,5,7,9-pentaen kan absorbere?

Oppgave 4 (14 poeng)

En beholder med indre volum 2,00 L befinner seg i en stor vanntank med 100 m³ vann med temperatur 25,00°C ved ca. 10 m dybde slik at trykket utenfor beholderen er 2,00 bar. Beholderen inneholder en blanding av propan, oksygen og karbondioksid med deltrykk

$$p_{C_3H_8} = 1,00 \text{ bar}$$

$$p_{O_2} = 1,00 \text{ bar}$$

$$p_{CO_2} = 0,200 \text{ bar}$$

a) Hva er den totale stoffmengden gass i beholderen?

En gnist starter en redoksreaksjon/forbrenningsreaksjon som forbruker en av reaktantene **fullstendig** og fører til dannelse av vanndamp og (mer) karbondioksid. Volumet til beholderen holdes konstant mens dette skjer.

b) Hvilken av gassene er den begrensende reaktanten? Begrunn svaret.

Etter at reaksjonen har funnet sted og termisk likevekt med vanntanken har innstilt seg, har temperaturen i tanken økt med $7,889 \cdot 10^{-5}$ K. Den spesifikke varmekapasiteten til vann er 4,184 J/g K.

c) Hvor stor er endringen i indre energi, ΔU_1 , i systemet (beholderen)?

d) Hvor stor er endringen i entalpi, ΔH_1 , i systemet? Fordi temperaturendringen i tanken er så liten, kan du regne temperaturen som tilnærmet konstant. Anta at alle gassene oppfører seg som idealgasser. (Hint: Start fra definisjonen av entalpi).

e) Hvor stort er totaltrykket i systemet nå?

Gassene i beholderen får så mulighet til å utvide seg til mekanisk likevekt med omgivelsene er oppnådd ved å skyve ut (i horisontal retning) et stempel beholderen er utstyrt med mot det konstante ytre trykket.

f) Hvor stor er entalpiforandringen i systemet, ΔH_2 , i denne siste prosessen? Anta at start- og sluttemperaturen i systemet er den samme.

g) Hva er standard reaksjonsentalpien, ΔH° , for forbrenningsreaksjonen? (Hint: deltrykkene av karbondioksid og vanndamp etter ekspansjonen er 1 bar.)

Gitt:

$$S_{C_3H_8}^\circ = 269,91 \frac{J}{K \text{ mol}}$$

$$S_{O_2}^\circ = 215,15 \frac{J}{K \text{ mol}}$$

$$S_{CO_2}^\circ = 213,79 \frac{J}{K \text{ mol}}$$

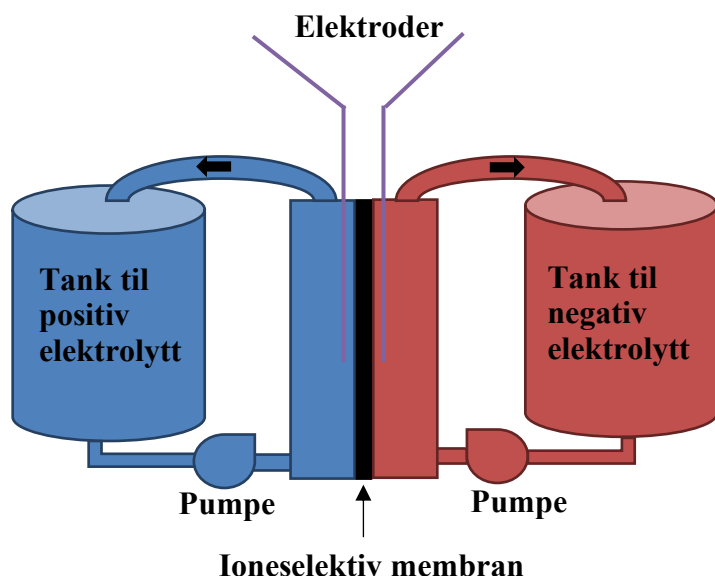
$$S_{H_2O}^\circ = 188,84 \frac{J}{K \text{ mol}}$$

h) Hvor stor er standard entropiforandringen, ΔS° , for forbrenningsreaksjonen?

i) Hvor stor er likevektskonstanten for forbrenningsreaksjonen ved 25°C?

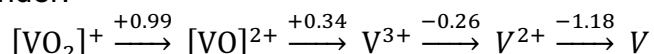
Oppgave 5 (12 poeng)

I jakten på bedre løsninger for energilagring, har redoks-flytbatterier igjen blitt populært. Batteriet består av to reaksjonskamre som er adskilt med en membran. Hvert kammer er tilkoblet en elektrode og en lagringstank for elektrolytisk løsning. Det mest vanlige av disse batteriene er vanadiumredoks-batteriet.



Venstre: Et redoks-flytbatteri. Høyre: 4 MWh vanadiumflytbatteri i en container.

Ved utlading omdannes vanadium fra V(V) til V(IV) i den positive elektrolyttanken og fra V(II) til V(III) i den negative elektrolyttanken. Spenningsdiagrammet for vanadium ved pH = 0 er gitt under.



- Skriv balanserte reaksjonsligninger for reaksjonen ved anoden og ved katoden under utlading.
- Hva er standard cellepotensial for cellen?
- Anta at vi kobler en vanadiumbatteri-katode til en standard hydrogencelle ($E^\circ = 0$). Ved hvilken pH vil reaksjonen ved katoden ikke lenger være spontan? Du kan anta standard trykk, 25 °C, samt at alle vanadiumforbindelsene er 1.0 mol/L.

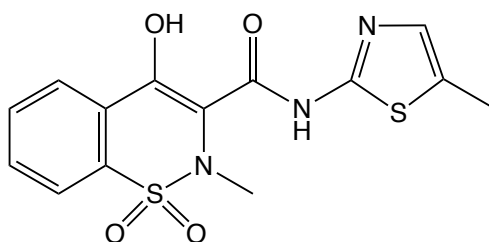
I Kina bygges det et nytt vanadiumredoks-batteri (estimert ferdigstillelse i 2019) som kan avgi 200 MW i 4 timer.

- Anta at spenningen forblir E° og at batteriet er 90% utladet på slutten. Hvor mange liter med 1.0 mol/L batteriløsning trengs til katoden i det planlagte batteriet?

- e) Hva vil det faktiske cellepotensialet til batteriet være ved 90% utladning? Anta 1.0 mol/L for alle løsningene ved start, 25 °C og at pH = 0.
- f) Elektrolytten som inneholder V(V) er tillaget ved å løse V₂O₅ i svovelsyre. Skriv en balansert reaksjonsligning for oppløsningen.
- g) Det er en lekkasje! Foreslå, med en balansert reaksjonsligning, hva som skjer når de to elektrolyttene kommer i kontakt med hverandre. Du kan anta ekvimolare mengder av hver elektrolytt.
- h) Hva skjer hvis en lekkasje forårsaker at de to elektrolyttene blandes i et batteri som er helt utladet?

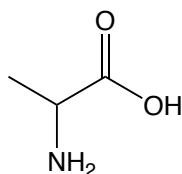
Oppgave 6 (10 poeng)

Meloksikam er et betennelsesdempende og smertestillende legemiddel som brukes mot revmatiske sykdommer. Meloksikam virker hovedsakelig ved å hemme proteinet syklooksygenase.



- a) Hvor mange sp, sp² og sp³ karbonatomer er det i meloksikam?
- b) Tegn Lewisstrukturen til meloksikam.
- c) Hva elektronpargeometrien til de to svovelatomene, og hva er strukturen rundt disse to atomene?

Proteiner er bygget opp av aminosyrer. En fri aminosyre kan fungere som en buffer. Aminosyren alanin er en toprotisk syre med $K_{a1}=4,57 \cdot 10^{-3}$ og $K_{a2}=1,35 \cdot 10^{-10}$.



- d) I hvilke pH-områder fungerer alanin som en buffer?
- e) Tegn strukturen til henholdsvis den korresponderende syren og basen til alanin slik den er vist over.

Oppgave 7 (10 poeng)

A. En reaksjonsmekanisme

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



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

B. Reaksjonstid

En førsteordens reaksjon har halveringstid på 360 minutter ved 380°C. Den har en aktiveringsenergi på 150 kJ/mol. Hvor mange ganger raskere er reaksjonen ved 500°C?

C. Reaksjonsorden

For en reaksjon mellom A, B og C har vi målt følgende for reaksjonshastigheten:

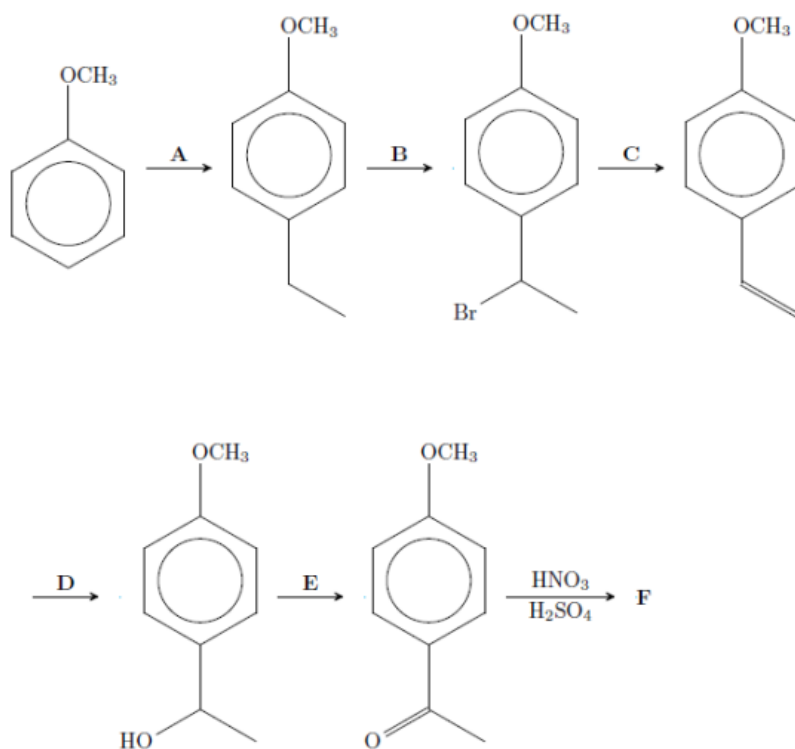
Eksperiment	[A] (M)	[B] (M)	[C] (M)	Starthastighet (M/s)
1	0,35	0,35	0,35	8
2	0,70	0,35	0,35	32
3	0,70	0,70	0,35	64
4	0,70	0,35	0,70	32

Skriv opp hastighetsloven for denne reaksjonen og regn ut hastighetskonstanten k .

Oppgave 8 (10 poeng)

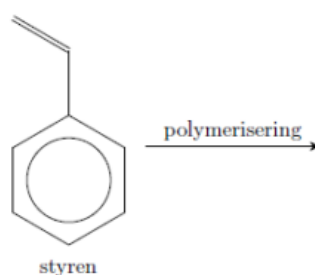
A. Aromatisk kjemi

a) Identifiser reagensene **A-E** og forbindelsen **F** i reaksjonssekvensen nedenfor



B. Aromatisk polymer

Polymeren polystyren dannes fra styren



b) Tegn strukturen til den repeterende enheten i polystyren

c) Hva skjer hvis polystyren behandles med butandisyreklorid og en passende katalysator?

Tabellverdier og formler

Konstanter

Faradays konstant : $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
 Gasskonstanten: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 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

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

Arrhenius likning

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Partikkel i boks

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

Partikkel på ring

$$E_{m_l} = \frac{m_l^2 h^2}{8\pi m R^2} \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Termodynamiske sammenhenger

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -n F E^\circ = -R T \ln K$$

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 $\ln [A](t) = -k t + \ln [A]_0$
 2. ordens reaksjon $1/[A](t) = k t + 1/[A]_0$

Halveringstider :

0. ordens reaksjon $t_{1/2} = [A]_0 / 2 k$
 1. ordens reaksjon $t_{1/2} = \ln 2 / k$
 2. ordens reaksjon $t_{1/2} = 1 / (k [A]_0)$