

Norsk finale



Kvalifisering til den
54. internasjonale kjemiolympiaden 2022
Tianjin, Kina



Dag: Fredag 8. april 2022.

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 **6** oppgaver.

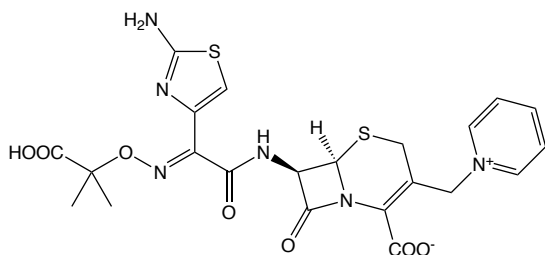
SKRIV TYDELIG SÅ DU IKKE MISTER POENG PGA UKLARHETER !!

Besvarelsen føres på egne ark. Du kan beholde oppgaveheftet.

Oppgave 1 (20 poeng – 2 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) Hvilke(t) reagens(er), **A**, **B**, **C** er begrensende for reaksjonen $\mathbf{A} + 2 \mathbf{B} + 3 \mathbf{C} \rightarrow$ produkter, dersom startmengden er 2 mol **A**, 3 mol **B** og 6 mol **C**?
A) Både **A** og **C**
B) **C**
C) **B**
D) **A**
- 2) Sølvioner (Ag^+) tilsettes i en løsning som inneholder $[\text{Br}^-] = [\text{Cl}^-] = [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{AsO}_4^{3-}] = 0,1 \text{ M}$. Hvilket av følgende salter vil felles ut først?
A) AgBr ($K_{\text{sp}} = 5,0 \cdot 10^{-13}$)
B) AgCl ($K_{\text{sp}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$)
C) Ag_2CO_3 ($K_{\text{sp}} = 8,1 \cdot 10^{-12}$)
D) Ag_3AsO_4 ($K_{\text{sp}} = 1,0 \cdot 10^{-22}$)
- 3) pH i en 0,040 M hypobromsyreløsning (HOBr) måles til 5,05. Hva er syrens K_{a} -verdi?
A) $2,0 \cdot 10^{-10}$
B) $1,0 \cdot 10^{-10}$
C) $2,0 \cdot 10^{-9}$
D) $1,0 \cdot 10^{-9}$
- 4) Hvilket grunnstoff har elektronkonfigurasjonen $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$?
A) Aluminium
B) Fosfor
C) Karbon
D) Klor
- 5) Hvilken geometri har molekylet PCl_3 ?
A) Trigonal pyramidal
B) Plan trigonal
C) T-formet
D) Tetraedrisk
- 6) Hvor mange C-atomer med sp , sp^2 og sp^3 hybridisering finner du i ceftazidim (som er et tredjegenasjons-cefalosporinantibiotikum), og hvor mange π -bindinger totalt sett i molekylet?



- A) $sp = 0$, $sp^2 = 13$, $sp^3 = 9$, $\pi = 9$
 B) $sp = 0$, $sp^2 = 14$, $sp^3 = 5$, $\pi = 11$
 C) $sp = 13$, $sp^2 = 0$, $sp^3 = 7$, $\pi = 9$
 D) $sp = 0$, $sp^2 = 15$, $sp^3 = 7$, $\pi = 11$

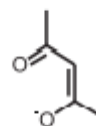
7) Hvilken av disse blandingene danner en buffer?

- A) Na_3PO_4 (50 mL, 0,10 M) og KOH (50 mL, 0,10 M)
 B) H_3PO_4 (50 mL, 0,10 M) og HCl (50 mL, 0,050 M)
 C) NaH_2PO_4 (50 mL, 0,10 M) og HNO_3 (50 mL, 0,10 M)
 D) Na_2HPO_4 (50 mL, 0,10 M) og HCl (50 mL, 0,050 M)

8) Vi ser på en beholder hvor likevekten $3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ er etablert. Gjennom en ventil tilsettes litt mer $\text{N}_2(\text{g})$. Hva skjer med konsentrasjonen av de tre ulike gassene?

- A) $[\text{N}_2]$ uendret, $[\text{H}_2]$ og $[\text{NH}_3]$ større
 B) $[\text{H}_2]$ mindre, $[\text{N}_2]$ og $[\text{NH}_3]$ større
 C) $[\text{N}_2]$ uendret, $[\text{H}_2]$ mindre, $[\text{NH}_3]$ større
 D) Alle litt større

9) $\text{Ni}(\text{acac})_2$ -komplekset brukes som forløper i forskjellige syntesemetoder, og liganden «acac» er vist på figuren til høyre. Hva slags koordinasjon har Ni i denne forbindelsen?



Acetylacetonato (acac)

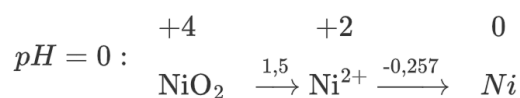
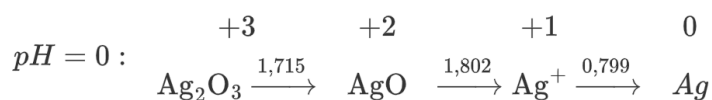
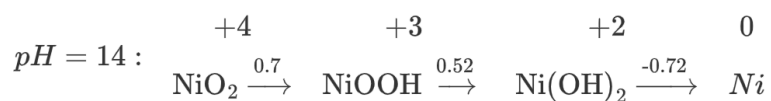
- A) Oktaedrisk
 B) Tetraedrisk
 C) Plankvadratisk
 D) Bipyramidal

10) Hvilket av følgende par av forbindelser vil **ikke** danne et buffersystem?

- A) HCN og NaCN
 B) HNO_2 og NaNO_2
 C) HNO_3 og NaNO_3
 D) HF og LiF

Oppgave 2 (12 poeng)

Gitt følgende tre Latimerdiagrammer:



- Skriv balansert halvreaksjon for overgangen Ag(III) til Ag(0) og regn ut E° .
- Argumenter for hvorfor reduksjonen av Ni(II) ved $pH = 0$ er mindre spontan enn ved $pH = 14$, gitt at Ni(OH)_2 er uløselig.

En elektrokjemisk celle lages ved å sette en sølvstav ned i 100 mL med 0,200 mol/L AgNO_3 -løsning sammen med en nikkelstav som står i en 100 mL 0,090 mol/L $\text{Ni(NO}_3)_2$ -løsning. Du kan anta standard temperatur og trykk i hele oppgaven.

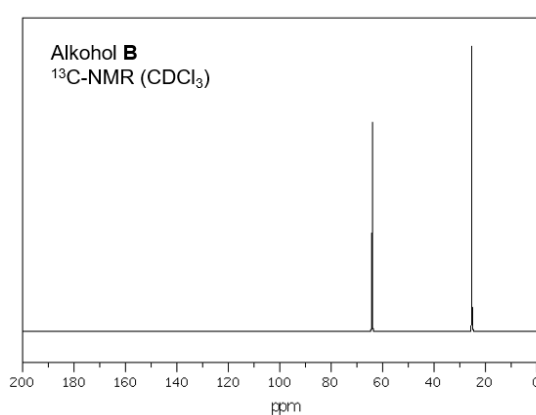
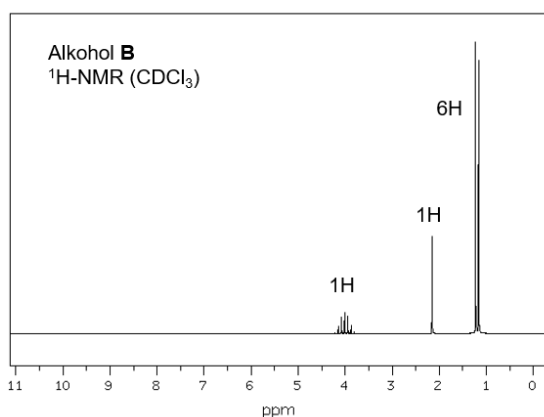
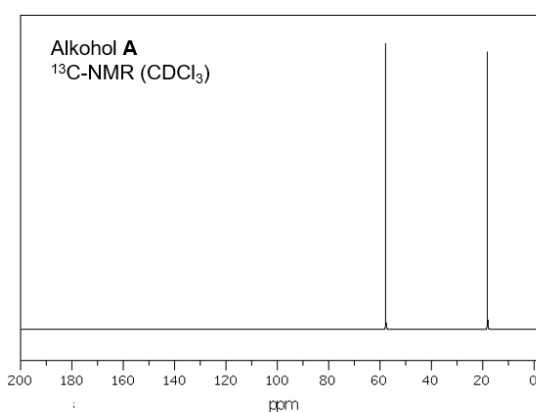
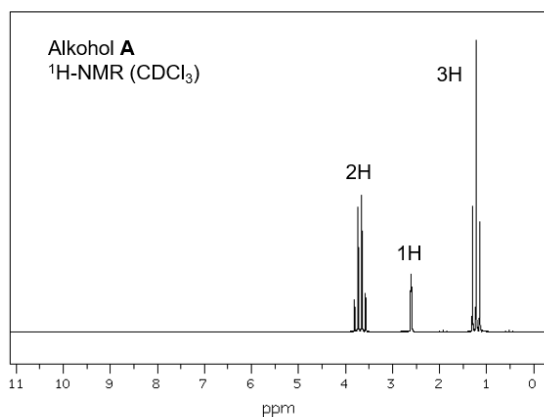
- Skriv balansert reaksjonsligning for den strømgivende reaksjonen og regn ut **standard** celledspenning.
 - Regn ut celledspenningen i den **aktuelle** cellen.
- Anta at reaksjonen i cella over går til likevekt.
- Regn ut likevektskonstanten for denne likevekten.
 - Regn ut konsentrasjonen av Ni^{2+} ved likevekt.

Oppgave 3 (16 poeng)



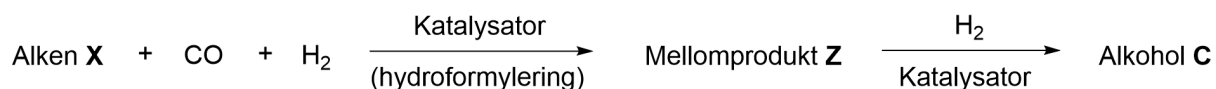
Antibac® er varmerkenavnet for en serie med desinfeksjonsprodukter markedsført av det finske selskapet KiiltoClean. To av de mest kjente artiklene i denne produktserien er Hånddesinfeksjon 85% gel og Overflatedesinfeksjon 75%. Denne oppgaven handler om kjemiske stoffer i disse to produktene (basert på sikkerhetsdatabladene).

Overflatedesinfeksjon 75% er i det vesentlige en blanding av tre alkoholer, hvorav to av dem utgjør størstedelen. Hånddesinfeksjon 85% gel inneholder fire alkoholer, hvorav to utgjør brorparten i produktet. Nedenfor er det gitt ^1H - og ^{13}C -NMR-spektra for de to alkoholene **A** og **B**, som er hovedalkoholene i begge Antibac®-produktene.

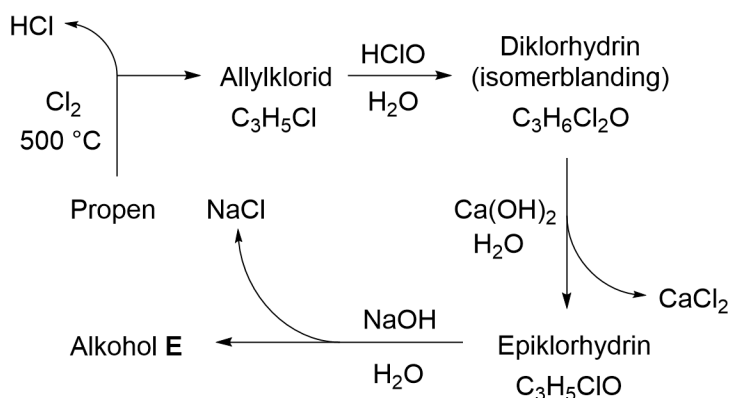


- a) Hva er de korrekte kjemiske navnene til alkoholene **A** og **B** i Antibac®-produktene? Tegn også de kjemiske strukturene til hver av dem.

- b) Alkohol **A** kan lages fra alken **X** ved syrekatalysert addisjon av vann. Alkohol **B** kan lages fra alken **Y** på samme måte. Hvilke alkener er henholdsvis **X** og **Y**?
- c) Antibac® Overflatedesinfeksjon 75% inneholder en liten mengde med alkohol **C**. Denne alkoholen er en isomer av alkohol **B**. Hvilken forbindelse er alkohol **C**?
- d) Kan man lage alkohol **C** ved å addere vann til et egnet alken under syrekatalyse, slik som for alkohol **B**? Begrunn svaret ditt.
- e) Alkohol **C** kan lages industrielt som angitt i figuren nedenfor. Tegn den kjemiske strukturen og gi det korrekte kjemiske navnet til mellomproduktet **Z**.



- f) Antibac® Hånddesinfeksjon 85% gel inneholder en mindre mengde med alkohol **D**. Denne alkoholen er en butanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$). Det finnes totalt fire strukturisomere butanoler. Alkohol **D** gir kun to signaler i ^{13}C -NMR. Tegn alle de fire butanolene og angi hvilken struktur som svarer til alkohol **D**.
- g) Antibac® Hånddesinfeksjon 85% gel inneholder en mindre mengde med alkohol **E**. Denne alkoholen dannes blant annet som et biprodukt i såpeproduksjon når plante- og dyrefettstoffer blir hydrolysert med baser eller syrer. Hva er den kjemiske strukturen og det kjemiske navnet til alkohol **E**?
- h) Alkohol **E** kan lages syntetisk som vist nedenfor. Tegn de kjemiske strukturene til mellomproduktene allylklorid, diklorhydrin og epiklorhydrin.



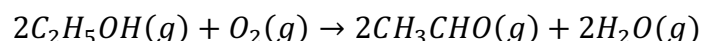
- i) Oppdagelsen av alkohol **E** ble annonsert i 1783 i den historiske tidsskriftartikkelen «Rön beträffande ett särskildt Socker-Ämne uti exprimerade Oljor och Fettmor» av den svenske kjemikeren Carl Wilhelm Scheele (1742–1786). Her skriver han at han kokte 1 del finpulverisert bly(II)oksid med 2 deler olivenolje og 1 del vann, under omrøring med en spade, til alt blyoksidet hadde løst seg opp. Alkohol **E** ble isolert fra vannfasen, mens resten dannet et «sårplaster» (*emplastrum simplex*), en tykk og såpeaktig masse som er uløselig i vann og som da ble brukt i sårsalver. Hvilken type kjemiske forbindelser bestod denne massen av?

Oppgave 4 (16 poeng)

En beholder utstyrt med et bevegelig stempel inneholder 2,00 mol flytende oksygen med en temperatur rett under normalbrytepunktet ($T_b = -182,96^\circ\text{C}$). Varmer tilføres langsomt fra omgivelsene, slik at oksygenet fordampes og etter hvert når en slutttemperatur på $25,00^\circ\text{C}$. Beholderen ekspanderer mot et konstant ytre trykk på 1,00 bar. Du kan anta at oksygenegass oppfører seg som en idealgass.

- Hvor stort arbeid gjør oksygenegassen på omgivelsene når den ekspanderer? Volumet til beholderen er 15,00 L når gassen begynner å ekspandere.
- Hvor stor er entalpiendringen i systemet for hele prosessen? Den molare varmekapasiteten til oksygenegass ved konstant trykk er tilnærmet lik $\frac{7}{2}R$. Fordampningsentalpien til oksygen er 6,82 kJ/mol.
- Hvor stor er entropiendringen i systemet for hele prosessen? Den molare entropiendringen for oppvarmingen av gassen er 34,80 J/Kmol.

Etanol kan oksideres av oksygen til etanal. Reaksjonsligningen for prosessen er



Etter tilførsel av 2,00 mol etanolgass, 3,00 mol etanalgass og 1,00 mol vanndamp til systemet over med samtidig ekspansjon av beholderen, er totaltrykket i systemet fremdeles 1,00 bar og temperaturen $25,00^\circ\text{C}$.

- Hva er deltrykkene til de fire gassene før de kjemiske reaksjonene (reaksjonen over og den motsatte reaksjonen) kommer i gang?

Standard dannelsesentalpiene til reaktantene og produktene i reaksjonen over, er:

$$\Delta H_f^\circ(\text{O}_2(g)) = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ (per def.)}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(g)) = -241,82 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CHO}(g)) = -166,19 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g)) = -235,10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

- Er dannelsen av etanal og vann fra etanol og oksygen en endoterm eller eksoterm prosess ved standard betingelser? Begrunn svaret ditt.

Standard entropiendringen for prosessen er $\Delta S^\circ = 107,72 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$.

- Vil konsentrasjonen av etanal øke eller avta hvis temperaturen og trykket er konstant? Hvis du ikke klarte deloppgave c, kan du anta at $\Delta H^\circ = -100,00 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

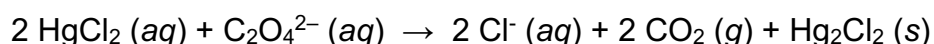
Oppgave 5 (16 poeng)

a) Angi om følgende påstander er korrekte eller ikke:

1. En katalysator øker ikke utbyttet av en reaksjon
2. En katalysator endrer hastigheten for en reaksjon
3. En katalysator øker likevektskonstanten for en reaksjon
4. En katalysator forbrukes under reaksjonen og må erstattes
5. En katalysator inngår i nettolikningen for reaksjonen
6. En katalysator kan inngå i hastighetsloven for reaksjonen
7. En katalysator kan endre reaksjonsmekanismen for reaksjonen
8. En katalysator virker best om den påvirker første trinn i en reaksjonsmekanisme

b) For en reaksjon av type $[A] \rightarrow \text{produkter}$ har man funnet at hvis startkonsentrasjonen $[A]_0 = 1,512 \text{ mol/L}$ så er $[A] = 1,496 \text{ mol/L}$ etter 30 sekunder, og dersom $[A]_0 = 2,584 \text{ mol/L}$ så er $[A] = 2,552 \text{ mol/L}$ etter 1 minutt. Hva er reaksjonens orden med hensyn på A? Gi en kort begrunnelse for svaret.

Gitt reaksjonen



Hastigheten til reaksjonen måles for 3 ulike utgangsmengder med reaktanter og gir følgende kinetikkdata:

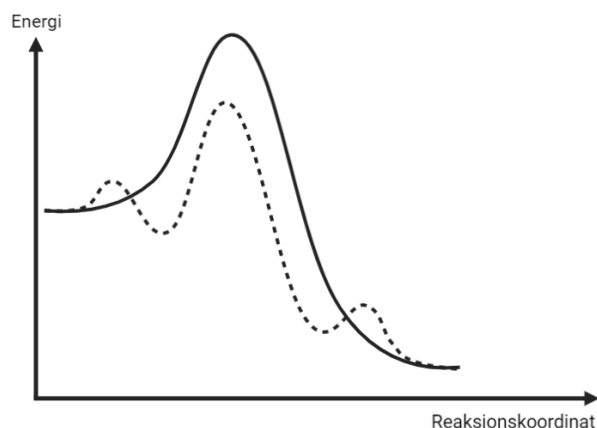
Eksperiment	$[\text{HgCl}_2] \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	Hastighet $\text{(mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$
1	0,105	0,30	$7,1 \cdot 10^{-5}$
2	0,052	0,15	$8,9 \cdot 10^{-6}$
3	0,105	0,15	$1,8 \cdot 10^{-5}$

c) Bestem reaksjonens orden med hensyn på de ulike reaktantene.

d) Finn reaksjonens hastighetskonstant med korrekt benevnning

e) For en gitt mengde med oksalat, hvor lang tid tar det å felle ut 99 % av oppløst kvikksølv(II) ved å bruke denne metoden? (Svaret skal uttrykkes ved hjelp av konsentrasjonen av oksalat og hastighetskonstanten k).

For en reaksjon $S \rightarrow P$, som også kan katalyseres ved bruk av et enzym (E), har vi følgende energidiagram for den ukatalyserte (heltrukket linje) og den enzymkatalyserte (stiplet linje) versjonen av reaksjonen:



f) Hvilken av følgende reaksjonsmekanismer er i overenstemmelse med energidiagrammet? (Hint: S^* representerer en ny konformasjon av forbindelsen S). Gi en kort begrunnelse.

- | | | | |
|----|----------|------------------------------|------------------|
| 1. | Trinn 1: | $E + S \rightarrow ES$ | langsom reaksjon |
| | Trinn 2: | $ES \leftrightarrow E + P$ | rask likevekt |
| 2. | Trinn 1: | $E + S \leftrightarrow ES$ | rask likevekt |
| | Trinn 2: | $ES \rightarrow E + P$ | langsom reaksjon |
| 3. | Trinn 1: | $E + S \rightarrow ES$ | langsom reaksjon |
| | Trinn 2: | $ES \leftrightarrow ES^*$ | rask likevekt |
| | Trinn 3: | $ES^* \leftrightarrow E + P$ | rask likevekt |
| 4. | Trinn 1: | $E + S \leftrightarrow ES$ | rask likevekt |
| | Trinn 2: | $ES \leftrightarrow ES^*$ | rask likevekt |
| | Trinn 3: | $ES^* \rightarrow E + P$ | langsom reaksjon |
| 5. | Trinn 1: | $E + S \leftrightarrow ES$ | rask likevekt |
| | Trinn 2: | $ES \rightarrow ES^*$ | langsom reaksjon |
| | Trinn 3: | $ES^* \leftrightarrow E + P$ | rask likevekt |

g) Hvor mange mellomprodukter dannes i henholdsvis den ukatalyserte og den enzymkatalyserte versjonen av denne reaksjonen?

Oppgave 6 (20 poeng)

I denne oppgaven skal vi se nærmere på koordinerte forbindelser av *jern*, både nettverksstrukturer og komplekser.

Jern(II)oksid er termodynamisk ustabilt ved standard betingelser, men kan stabiliseres greit i fravær av sterke oksidasjons- og reduksjonsmidler. Den vanligste syntesemetoden er oppvarming av jern(II)oksalat. Biproduktene av denne reaksjonen er to ulike gasser, hvorav den ene er svært giftig.

- a) Skriv balansert reaksjonsligning for dannelsen av jern(II)oksid ved oppvarming av jern(II)oksalat.

Litt forenklet kan vi si at jern(II)oksid har natriumkloridstruktur, der oksidanionene danner et kubisk tettste kulepakket (ccp) gitter. Tettheten til jern(II)oksid er $5,70 \text{ g/cm}^3$.

- b) Hvor mange formelenheter er det per enhetscelle i strukturen til jern(II)oksid? Hvor mange d-elektroner er det per enhetscelle?

- c) Hva er gitterparameterne i jern(II)oksid? (Gi svaret i nm).

- d) I hvilken type hull sitter Fe^{2+} -kationene i jern(II)oksid?

I et ideelt pakkesystem er det kontakt mellom gitterspeciene. For jern(II)oksid betyr dette at kulene som illustrerer oksidanioner berører hverandre i de tettpakkede lagene.

- e) Gitt informasjonen over, hva er ioneradien til oksidanionene i jern(II)oksid? Kommenter også hvorvidt radien du beregner er større eller mindre enn den faktisk observerte radien i jern(II)oksid.

- f) Om man løser FeO i syre, vil man danne komplekset $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Tegn orbitaldiagram for d-orbitalene til Fe-kationet i dette komplekset, og angi splittingen av energinivåene i figuren din.

- g) Du får beskjed om at Fe er høyspinn i dette komplekset. Forklar hvorfor, og plasser d-elektronene til Fe-kationet i orbitaldiagrammet.

- h) I luft kan Fe^{2+} -ionene oksideres til Fe^{3+} , som vil danne et tilsvarende kompleks. Vil splittingen mellom d-orbitalene være større eller mindre i dette nye komplekset? Beregn krystallfeltstabiliseringsenergien CFSE for Fe i begge kompleksene. Anta at det nye komplekset også er høyspinn.

- i) Om man tilsetter CN^- til løsningen, vil man danne komplekset $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Tegn orbitaldiagram og fyll inn d-elektronene til Fe-kationet. Begrunn eventuelt for høy- eller lavspinn.

Den mest termodynamisk stabile jernoksidet ved standard betingelser er det blendede oksidet Fe_3O_4 , som har fått navnet *magnetitt*.

- j) Hva er gjennomsnittlig oksidasjonstall for jern i Fe_3O_4 ? I praksis bruker vi ikke fraksjonelle (ikke-heltallige) oksidasjonstrinn. Hva er bakgrunnen for det gjennomsnittlige oksidasjonstallet i Fe_3O_4 ?

Strukturtypen spinell har fått navnet sitt fra mineralet MgAl_2O_4 , og beskriver mange strukturer med generell sammensetning AB_2O_4 . Dette er et kubisk tettste kulepakket gitter av oksidanioner, der B-kationet sitter i halvparten av oktaederhullene, mens A-kationene sitter i 1/8 av tetraederhullene. En avart av denne strukturen er *invers* spinell, der A-kationene og halvparten av B-kationene sitter i oktaederhull, mens de resterende B-kationene sitter i tetraederhull.

- k) I Fe_3O_4 sitter Fe^{2+} i oktaederhull. Er Fe_3O_4 en vanlig eller invers spinell? Begrunn svaret ditt.

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