

Norsk finale



Kvalifisering til den
55. internasjonale kjemiolympiaden 2023
Zürich, Sveits



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Dag: Fredag 24. mars 2023.

Varighet: 180 minutter.

Hjelpemidler: Lommeregner og "Tabeller og formler i kjemi".

Maksimal poengsum: 100 poeng.

Oppgavesettet er på **14** sider (inklusive forsiden og formelark)
og har **7** oppgaver.

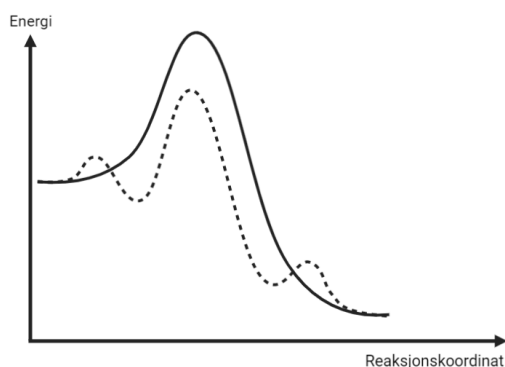
SKRIV TYDELIG SÅ DU IKKE MISTER POENG PGA UKLARHETER !!

Besvarelsen føres på egne ark. Du kan beholde oppgaveheftet.

Oppgave 1 (20 poeng – 2 per deloppgave)

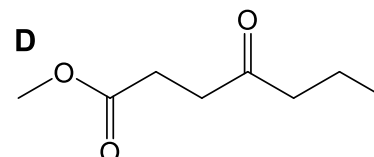
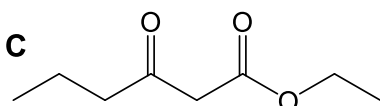
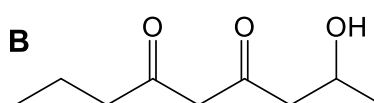
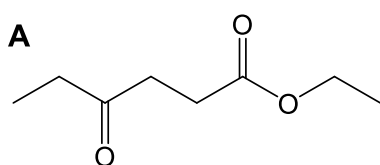
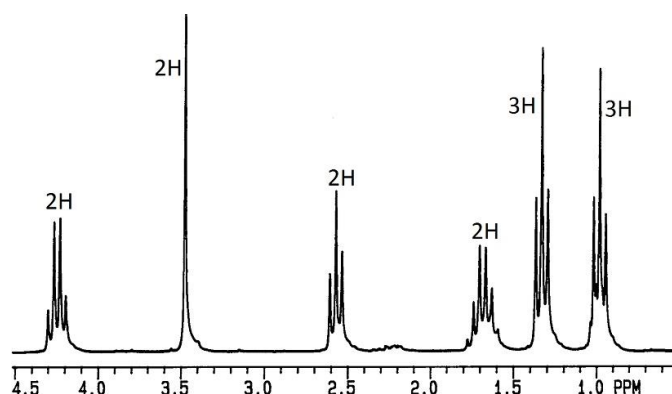
Hvert av spørsmålene i denne oppgaven skal besvares ved å angi bokstavkoden til det alternativet som er korrekt. *Kun ett svar* er korrekt for hvert spørsmål.

- 1) Diagrammet viser energidiagram for en ukatalysert reaksjon (heltrukket linje) og en katalysert versjon av samme reaksjon (stiplet linje). Hvilken informasjon om reaksjonen er i overenstemmelse med energidiagrammet?



- A) Katalysert reaksjon går via 3 mellomprodukter og trinn 2 er det langsomme trinnet i mekanismen
B) Reaksjon uten katalysator er like rask som katalysert reaksjon
C) Reaksjon med katalysator går via 3 transisjonstilstander og trinn 2 i mekanismen er en rask likevekt
D) Katalysert reaksjon er raskere enn reaksjon uten katalysator og hastigheten er begrenset av trinn 2 i mekanismen
- 2) I Na_2O -strukturen er O-atomene tettpakket, mens Na fyller alle tetraederhullene. Hva slags pakking har O-atomene?
- A) Simple cubic (sc)
B) Body-centred cubic (bcc)
C) Face-centred cubic (fcc/ccp)
D) Hexagonal close-packed (hcp)
- 3) Likevekten $2\text{A} \leftrightarrow 2\text{B} + \text{C}$ har $K = 2$. Dersom $[\text{A}] = 2$, $[\text{B}] = 3$ og $[\text{C}] = 1$ vil....
- A) Systemet er i likevekt
B) Reaksjonen gå mot høyre
C) Reaksjonen gå mot venstre
D) Kan ikke avgjøres uten å vite entalpien til reaksjonen
- 4) Hvilket av følgende par av forbindelser danner ikke et buffersystem?
- A) CH_3COOH og CH_3COONa
B) H_2SO_4 og Na_2SO_4
C) HNO_2 og NaNO_2
D) HF og NaF

5) Hvilket av molekylene **A** – **D** har H^1 NMR spektrum som vist?

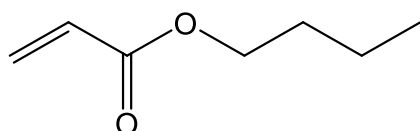


- A) Molekyl **A**
- B) Molekyl **B**
- C) Molekyl **C**
- D) Molekyl **D**

6) Hvilken geometri har molekylet PCl_3 ?

- A) Trigonal pyramidal
- B) Plan triangulær
- C) Kvadratisk plan
- D) Tetraedrisk

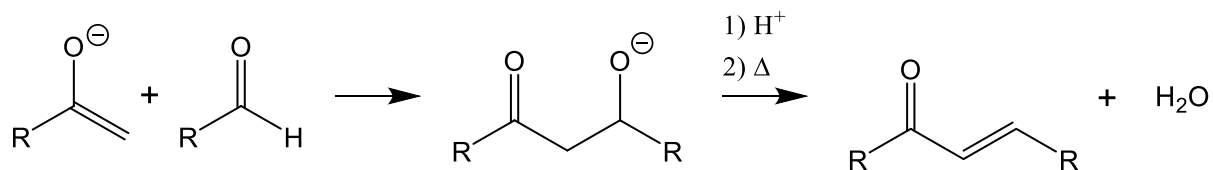
7) Butylakrylat er en forbindelse ofte brukt som startmaterialet for stoffer brukt i for eksempel maling og lim. Strukturen til butylakrylat er:



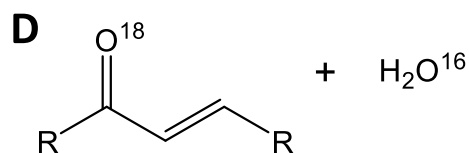
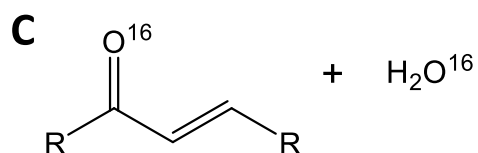
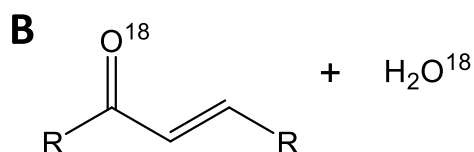
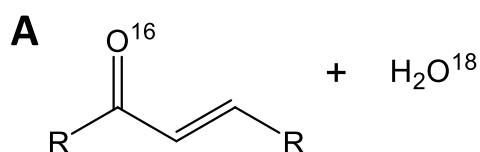
Ved hydrolyse av esterbindingen dannes to nye funksjonelle grupper. Hvilke er det?

- A) Karboksylsyre og aldehyd
- B) Aldehyd og alkohol
- C) Keton og alkohol
- D) Alkohol og karboksylsyre

8) En aldolreaksjon reagerer som vist her:



Dersom man velger å bruke et O^{18} isotopmerket aldehyd i denne reaksjonen, hvilke produkter (**A-D**) er det som dannes?



- A) Produktene vist i **A**
- B) Produktene vist i **B**
- C) Produktene vist i **C**
- D) Produktene vist i **D**

9) Hvilke(n) av følgende forbindelser har en lineær struktur?

- i) I_3^- ii) NH_2^- iii) NO_2^- iv) CO_2

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

10) Molar løselighet av $\text{Cr}(\text{OH})_2$ er $3,7 \cdot 10^{-6}$ M. Hva er da løselighetsproduktet K_{sp} for $\text{Cr}(\text{OH})_2$?

- A) $1,2 \cdot 10^{-6}$
- B) $1,4 \cdot 10^{-11}$
- C) $2,0 \cdot 10^{-16}$
- D) $5,1 \cdot 10^{-17}$

Oppgave 2 (16 poeng)

Kalsinering eller brenning av kalsiumkarbonat (se reaksjonsligningen under), er en eldgammel prosess for å produsere kalsiumoksid til bruk i bl.a. sement. Prosessen har svært stor økonomisk betydning, men er også en stor bidragsyter til de globale klimagassutslippene.

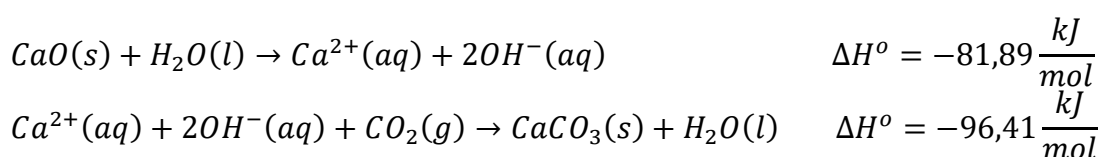


En produsent av kalsiumoksid ønsker å fange karbondioksidet som produseres i stedet for å slippe det ut i atmosfæren. Reaksjonsblandingen blir holdt i en lukket beholder som er utstyrt med et bevegelig stempel. Før reaksjonen kommer i gang, hviler stempelet på toppen av kalsiumkarbonatet. Beholderen utvider seg så, mot et konstant ytre trykk på 1,00 bar, etter hvert som det spaltes av karbondioksid. Prosessen utføres så langsomt at ekspansjonen av beholderen med god tilnærming er reversibel.

Anta at et parti kalsiumoksid skal produseres fra 100 kg kalsiumkarbonat. Reaksjonen utføres ved en temperatur på 837,13°C.

- Hvor stort volum karbondioksidgass (i L) blir produsert hvis alt kalsiumkarbonatet blir omdannet til kalsiumoksid? Du kan anta at karbondioksid oppfører seg som en idealgass.
- Hvor stort arbeid gjør systemet (beholderen med innhold) på omgivelsene i løpet av prosessen? Du kan se bort fra massen til stempelet og anta at volumendringen til beholderen er tilnærmet lik gassvolumet som blir produsert.

Kalsiumoksid reagerer med et overskudd vann og gir en løsning av kalsiumhydroksid. Denne kan reagere med karbondioksid fra atmosfæren. Det vil da bli gjendannet kalsiumkarbonat. Disse reaksjonene utgjør det kjemiske grunnlaget for bruken av kalsiumoksid i sement. For de nevnte reaksjonene har vi:



- Hvor stor er standard reaksjonsentalpien for dannelse av kalsiumoksid og karbondioksid fra kalsiumkarbonat?
- Beregn standard entropiforandringen for reaksjonen i c) gitt følgende termodynamiske data:

$$S_{\text{CaO}(s)}^{\circ} = 39,75 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \quad S_{\text{CO}_2(g)}^{\circ} = 213,74 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \quad S_{\text{CaCO}_3(s)}^{\circ} = 92,90 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

- Vis at minimumstemperaturen kalsiumkarbonatet må varmes opp til for at reaksjonen skal skje, er $1,11 \cdot 10^3 \text{ K}$. Hvis du ikke fikk til deloppgave c, kan du få bruk for følgende data:

$$\Delta H_{f(CaO(s))}^{\circ} = -635,09 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \Delta H_{f(CO_2(g))}^{\circ} = -393,51 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \Delta H_{f(CaCO_3(s))}^{\circ} = -1206,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Etter at alt kalsiumkarbonatet har blitt omdannet til kalsiumoksid og karbondioksid, skyves det inn en plate rett over det faste kalsiumoksidet, slik at alt karbondioksidet blir fanget i en «ny» beholder med volum lik det produserte gassvolumet. Gassen blir så avkjølt til $-78,5^{\circ}\text{C}$ ved konstant volum før den blir komprimert isotermt ved at stempelet blir skjøvet inn til gasstrykket er 1,00 bar igjen. Etter kompresjonen går gassen direkte over i fast fase ved konstant trykk. Sistnevnte prosess kalles deponering og er den motsatte prosessen av sublimering.

I de neste deloppgavene kan du få bruk for følgende sammenhenger/data:

Den molare varmekapasiteten (i J/K mol) til karbondioksid ved konstant trykk som funksjon av absolutt temperatur:

$$c_p(T) = 14,04 \ln(T) - 42,69$$

Mayers regel (gyldig for en idealgass):

$$c_p(T) - c_v(T) = R$$

Standard sublimasjonsentalpien til karbondioksid (ved 180 K, brukes som tilnærming til verdien ved $-78,5^{\circ}\text{C}$):

$$\Delta H_{\text{sublimasjon}}^{\circ} = 26 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

- f) Hva blir den molare entropiforandringen i systemet når gassen deponeres?
- g) Vis at entropiforandringen i systemet når gassen blir avkjølt, er gitt ved

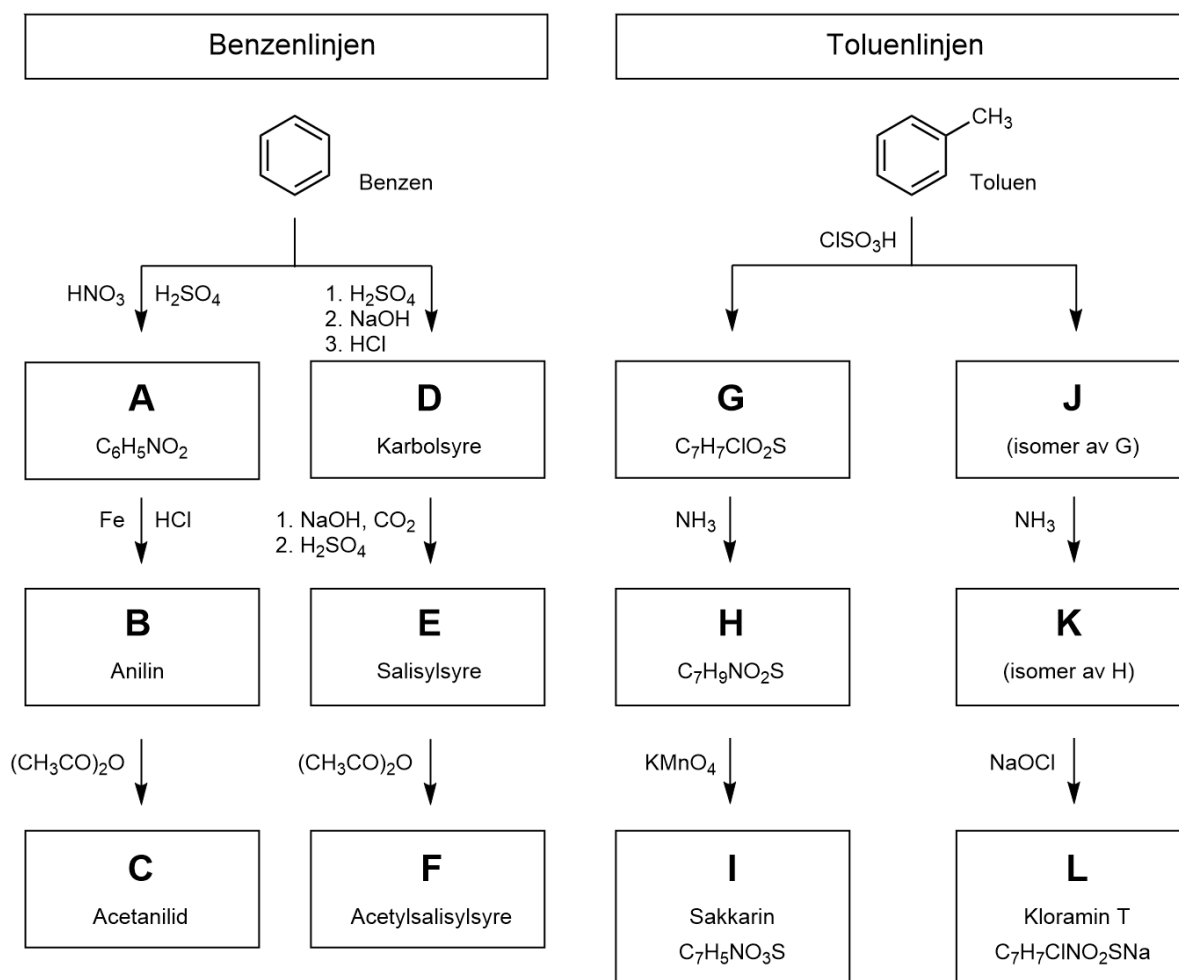
$$\Delta S = n \int_{T_{\text{start}}}^{T_{\text{slutt}}} \frac{14,04 \ln(T) - 51,00}{T} dT$$

- h) Entropiforandringen i avkjølingstrinnet i deloppgave g) er $-6,13 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{K}}$. Hva blir entropiforandringen i systemet for hele prosessen fra varm gass ved 1,00 bar trykk til fast karbondioksid ved $-78,5^{\circ}\text{C}$ og 1,00 bar trykk? *Hint:* Konstruer en reversibel «sti» fra starttilstanden til slutttilstanden.

Oppgave 3 (16 poeng)

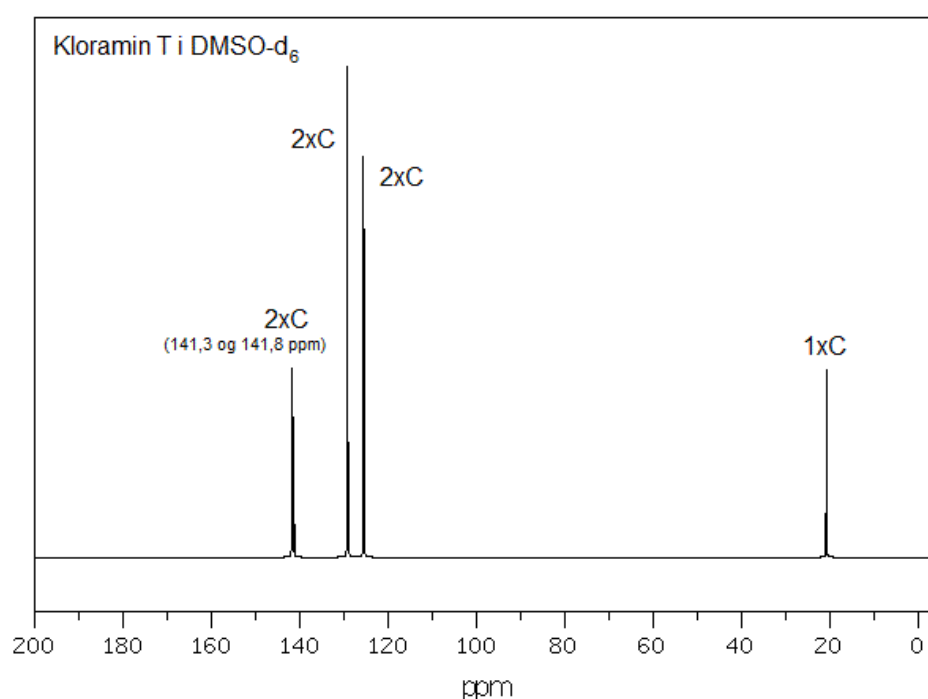
Bofors var et stort svensk forsvarsindustriselskap med røtter helt tilbake til 1600-tallet. Bedriften ble senere delt opp, og virksomheten er i dag spredt over flere selskaper. En seksjon av det gamle Bofors-konsernet var kjemivirksomheten Bofors Nobelkrut. Denne delen av Bofors lagde kjemiske produkter for både militære og sivile formål.

Ved Bofors Nobelkrut var produksjonen av de fleste sivile kjemiske produkter ordnet i to hovedlinjer, kalt benzenlinjen og toluenlinjen. Disse er illustrert i figuren nedenfor. Hver av linjene hadde igjen to parallelle produksjonsløp som førte frem til kjemiske forbindelser med anvendelser innen bl.a. legemidler, desinfeksjon og næringsmidler. Legg for øvrig merke til at nødvendige løsningsmidler ikke er angitt i figuren under.



- a) I det ene produksjonsløpet i benzenlinjen ble benzen omgjort til acetanilid (**C**) over flere reaksjonstrinn, som vist i figuren over. Tegn de kjemiske strukturene til forbindelsene **A**, **B** og **C**. Angi også det kjemiske navnet til forbindelse **A**.
- b) I det andre produksjonsløpet i benzenlinjen ble benzen omgjort til legemiddelet acetylsalisylsyre (**F**) over flere reaksjonstrinn. Tegn de kjemiske strukturene til forbindelsene **D**, **E** og **F**. Hvorfor har **D** et (gammelt) hevdnavn som inkluderer begrepet syre, og hva er nå det mer vanlige hevdnavnet til denne forbindelsen?

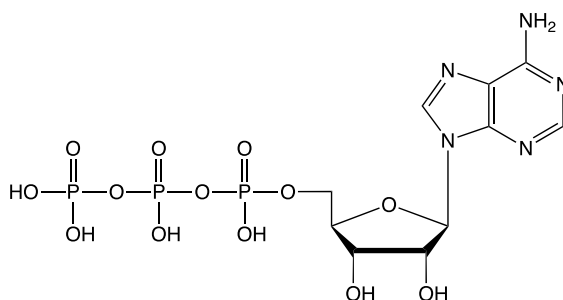
- c) I toluenlinjen ble først toluen reagert med klorsvovelsyre, noe som gav de to isomere forbindelsene **G** og **J**. Tegn de kjemiske strukturene til mellomproduktene **G** og **J**. Hva kaller vi reaksjonstypen som er involvert i dette reaksjonstrinnet?
- d) I toluenlinjen ble deretter **G** og **J** ført videre i to parallelle produksjonsløp. Tegn de kjemiske strukturene til mellomproduktene **H** og **K**.
- e) Oksidasjon av **H** med kaliumpermanganat gav det syntetiske søtningsmiddelet sakkarin (**I**). Dette er en bisyklisk forbindelse som tilhører en klasse kalt sulfimider. Tegn den kjemiske strukturen til sakkarin.
- f) Behandling av **K** med natriumhypokloritt gav (etter vannavspalting) kloramin T (**L**), et stoff som ble mye brukt til desinfeksjon. Kloramin T har ^{13}C -NMR-spekteret vist nedenfor. Stoffet er et aminsalt. Tegn den kjemiske strukturen til kloramin T.



- g) Er kloratomet i kloramin T nukleofilt, elektrofilt eller ingen av delene?

Oppgave 4 (10 poeng)

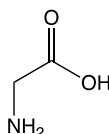
ATP (adenosintrifosfat) er en viktig energibærer og er involvert i energioverføring i celler.



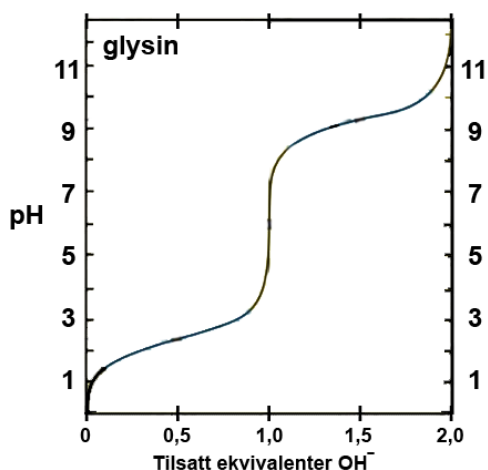
ATP (adenosintrifosfat)

- Hvor mange sp , sp^2 og sp^3 karbonatomer er det i ATP?
- Tegn Lewisstrukturen til ATP.
- Hva er elektronpargeometrien til hvert av de fem nitrogenatomene?
- Hva er elektronkonfigurasjonen til fosfor?

Proteiner er bygget opp av aminosyrer. En fri aminosyre kan fungere som en buffer. Aminosyren glysin er en toprotisk syre.



- Angi cirka pH-verdi for bufferområdene, og angi cirka verdi for syrekonstantene til glysin basert på titeringskurven vist for glysin nedenfor.
- Tegn strukturen til glysin med korrekt ladning ved pH 0.



Oppgave 5 (10 poeng)

- a) Gitt første-ordens reaksjonen

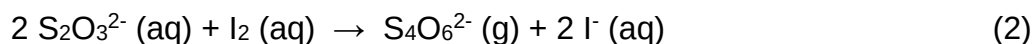
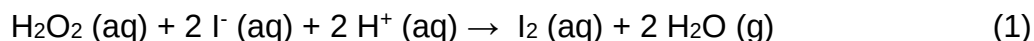


Anta at startkonsentrasjonen av N_2O_5 er 0,1 mol/L, og det ikke finnes noe av de to produktene. Tegn en skisse som viser konsentrasjonsendring av både reaktant og produkter som funksjon av tiden t under antagelse om at reaksjonen gir (tilnærmet) fullstendig dekomponering av N_2O_5 . Merk tydelig på figuren startpunkt og «endepunktnivå» for de ulike komponentkurvene.

- b) For en kjemisk reaksjon har man funnet ut at reaksjonshastigheten dobles når temperaturen øker fra 295K til 305K. Hva er aktiveringsenergien E_a til denne reaksjonen, antatt at den er lik for de to nevnte temperaturene?
- c) Første-ordens reaksjonen $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ starter med 2,50 gram av N_2O_5 . Etter 109 sekunder er det igjen 1,50 gram. Hva er hastighetskonstanten og halveringstiden til denne reaksjonen?

Et klassisk demonstrasjonsforsøk i kjemi kalles jodklokken fordi man kan regne seg frem til tidspunktet for et kraftig fargeomslag i en blank løsning med høy nøyaktighet, etter at to blanke løsninger blandes raskt. Ved å justere mengder av reaktanter kan man styre nøyaktig når «klokken» slår om fra blank til mørk blå løsning.

Denne «klokkereaksjonen» er basert på følgende tre reaksjoner, hvor H_2O_2 er i overskudd, og hvor de to siste ofte inngår i analytisk kjemi (jod-tiosulfat redokstitrering):



(NB! Dette er **ikke** elementær-reaksjoner i en mekanisme)

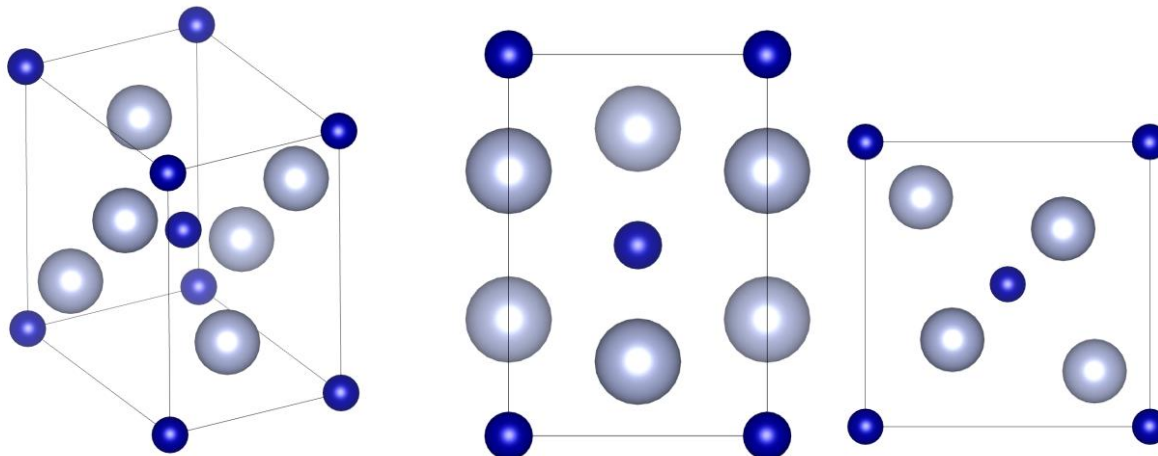
Det er den siste reaksjonen (3) som gir løsningen en dyp blå farge **straks det er et permanent overskudd** av både $\text{I}_2 (\text{aq})$ og $\text{I}^- (\text{aq})$ i løsningen som danner $\text{I}_3^- (\text{aq})$ som så binder stivelse slik likning (3) viser.

For at reaksjon (3) skal skje ved et på forhånd gitt tidspunkt må en av reaksjonen, (1) eller (2), være rask, mens den andre må være langsom.

- d) Hvilken reaksjon må være den raske for at dette skal fungere? Gi en kort begrunnelse. (Hint: Sjekk begge muligheter og vurder effekten på reaksjon 3 i de to ulike scenarioene. NB! Da dette **ikke** er elementærreaksjoner kan du ikke regne på hastighetslover for å finne svaret).
- e) Vil fargeomslaget komme tidligere eller senere ved lav pH? Gi en kort begrunnelse.
- f) Vil fargeomslaget komme tidligere eller senere ved å bruke mer tiosulfat? Gi en kort begrunnelse.

Oppgave 6 (16 poeng)

Her skal vi se på kobolt både som fast stoff (salt) og i løsning, og vurdere likheter og forskjeller. Først betrakter vi kobolt(II)fluorid, med struktur som vist under, fra tre forskjellige perspektiver (Co-atomer er blå og F-atomer er grå). Du får oppgitt at gitterparameterne er $a=4,7 \text{ \AA}$, $b=4,7 \text{ \AA}$ og $c=3,2 \text{ \AA}$.



a) Hvor mange formelenheter CoF_2 er det i enhetscella?

Atommassene til Co og F er henholdsvis 58,9 u og 19,0 u, og $1 \text{ u} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

b) Hva er tettheten til CoF_2 ? Oppgi svaret i g/cm^3 .

c) I forbindelsen CoF_2 er Co omgitt av seks F-ioner. Hva slags geometri har disse ionene? Hvordan blir da koordinasjonen til Co-ionet?

d) Skisser energinivåene til kobolts d-orbitaler i denne forbindelsen. Angi navn på de forskjellige gruppene (eventuelt de individuelle orbitalnavnene), og skriv inn symbolet for energiforskjellen mellom dem.

e) Finn antall elektroner hvert Co-ion vil ha i d-orbitalene. Vis hvordan disse legger seg i de forskjellige d-orbitalene, og begrunn eventuelt om du tror det blir høyspinn eller lavspinn.

Dersom saltet løses i vann, dannes $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, som gir løsningen en klar, rød farge.

f) Blir splittingen større eller mindre her enn for CoF_2 ? Begrunn svaret.

Du gjør spektroskopi av vannløsningen, og finner at komplekset absorberer lys med bølglengde 538 nm.

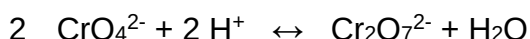
g) Hvor stor er energiforskjellen? Angi svaret i Joule.

h) Vil CoF_2 absorbere rødere eller blåere lys enn $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$? Begrunn svaret.

i) Målinger viser at alle båndlengdene er like i vann-komplekset. Forklar hvorfor det avgjør hvorvidt komplekset er høy- eller lavspinn.

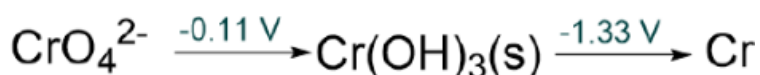
Oppgave 7 (12 poeng)

Denne oppgaven handler om kjemien til krom. Kromat har blitt brukt mye gjennom tidene til mye rart. Blant annet ble det brukt i ballonger brukt i promillekontroller og i Mohrs titrering som dere kanskje kjenner fra Kjemi 1. Kromsyre og kromater er nå lite brukt på lab i skolen grunnet kreftfremkallende egenskaper. Dersom vi har kromat i sur løsning får vi dannet dikromat:

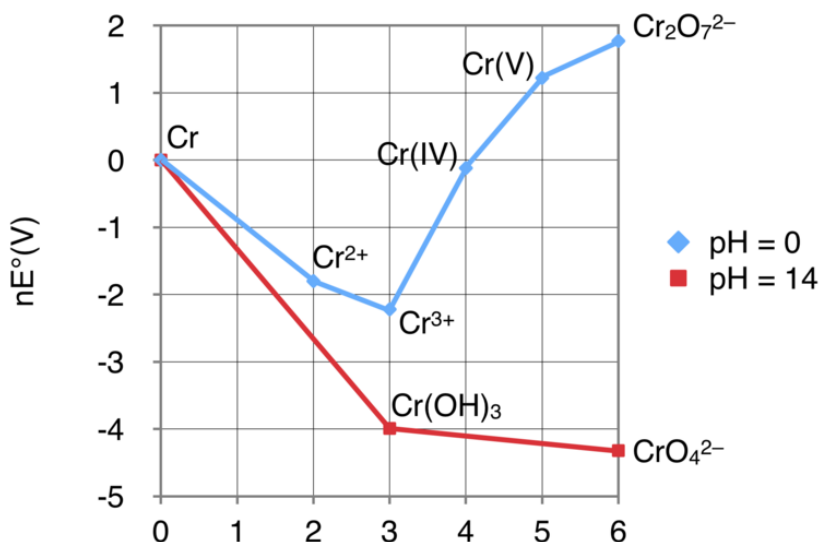


- a) i) Hva er oksidasjonstallet til krom i kromat?
ii) Kva slags reaksjonstype er reaksjonen over?

Man kan ufarliggjøre kromat ved å redusere det til $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$. Her er Latimer-diagramet for krom ved $\text{pH} = 14$:



- b) Skriv en balansert halvreaksjon for omdanningen av kromat til krom(III) i basisk løsning.
- c) Bruk Latimer-diagramet over til å regne ut standard reduksjonspotensiale for reduksjon av kromat til krommetall i 1M NaOH.
- d) Bruk frostdiagrammet for $\text{pH} = 0$ (blå kurve) under til å argumentere for hvorfor krom(IV) er ustabil i sur løsning. Hva er oksidasjonstallene til produktene som blir dannet i reaksjonen dersom vi lar det disproporsjonere?

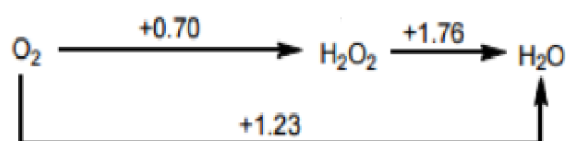


- e) Systemet dikromat/ Cr^{3+} blir brukt som oksidasjonsmiddel (av folk som ikke er så redd for kreft). Standard reduksjonspotensiale for reaksjonen mellom de er 1,38 V når $\text{pH} = 0$. Hva blir reduksjonspotensialet til reaksjonen dersom vi øker pH til 3? Vi antar at alt annet holder seg likt og at alt skjer ved standardbetingelser.

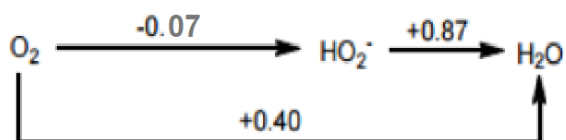
- f) Bruk opplysningene fra tidligere i oppgaven og Latimerdiagrammet for oksygen nedenfor og vis/forklar at det er mulig å redusere dikromat med H_2O_2 i sur løsning til Cr(III) og at det er mulig å oksidere Cr(III) til kromat med H_2O_2 i basisk løsning slik at vi kan lage en nydelig, kreftremkallende redokssirkel med to kjemikalier pluss syre og base.

Latimerdiagram for oksygen:

pH = 0:



pH = 14:



Tabellverdier og formler

Konstanter

Faradays konstant:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
Gasskonstanten:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $R = 0,08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Planks konstant:	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
Lysets hastighet:	$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

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

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

Planks likning

$$E = h f = h c / \lambda$$

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