

## Norsk finale



for uttak til den

### 43. Internasjonale Kjemiolympiaden 2011 i Ankara, Tyrkia



**Dag:** Fredag 25. mars 2011

**Varighet:** 180 minutter.

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

**Maksimal poengsum:** 100 poeng

Oppgavesettet er på **10** sider (inklusive forsiden) og har **8** oppgaver

**SKRIV TYDELIG SÅ DU IKKE MISTER POENG PGA UKLARHETER !!**

**Besvarelsen føres på egne ark. Du kan beholde oppgaveheftet.**

## Oppgave 1 (16 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.

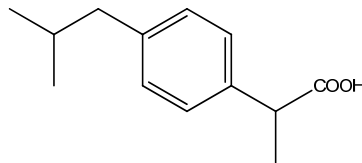
1) Hvilket atom/ion har følgende elektronkonfigurasjon  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$  ?

- A)  $\text{Fe}^{3+}$
- B) Cr
- C)  $\text{Fe}^{2+}$
- D)  $\text{Mn}^{2+}$

2) Hvilken geometri har molekylet  $\text{PCl}_3$  ?

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

3) Hvor mange C-atomer med  $sp$ ,  $sp^2$  og  $sp^3$  hybridisering finner du i ibuprofen, og hvor mange  $\pi$ -bindinger totalt sett i molekylet?



- A)  $sp = 0$ ,  $sp^2 = 6$ ,  $sp^3 = 7$ ,  $\pi = 3$
- B)  $sp = 0$ ,  $sp^2 = 7$ ,  $sp^3 = 6$ ,  $\pi = 4$
- C)  $sp = 1$ ,  $sp^2 = 6$ ,  $sp^3 = 6$ ,  $\pi = 4$
- D)  $sp = 0$ ,  $sp^2 = 6$ ,  $sp^3 = 6$ ,  $\pi = 3$

4) Hvilket av følgende par av forbindelser vil ikke kunne danne et buffersystem:

- A) HCN og NaCN
- B)  $\text{HNO}_2$  og  $\text{NaNO}_2$
- C)  $\text{HNO}_3$  og  $\text{NaNO}_3$
- D) HF og LiF

5) Reaksjonen  $A \rightarrow B$  er en førsteordens reaksjon med hensyn på A. Hastighetskonstanten er  $k = 2,08 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Hvor lang tid tar det for A å endre seg fra 0,100M til 0,045 M?

- A) 34,8 s
- B) 3,48 s
- C) 17,4 s
- D) 1,74 s

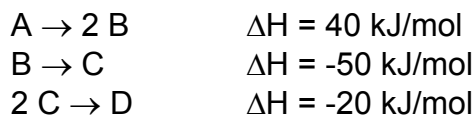
6) For reaksjonen  $X + Y \rightarrow Z$  har man funnet følgende data

[X] / M	[Y] / M	Reaksjonshastighet (r) / M s <sup>-1</sup>
0,10	0,10	0,020
0,10	0,20	0,080
0,05	0,30	0,180

Hva er hastighetsuttrykket?

- A)  $r = k [Y]^{-2}$
- B)  $r = k [Y]^2$
- C)  $r = k [X]^{-1}$
- D)  $r = k [X]^{-1}[Y]^2$

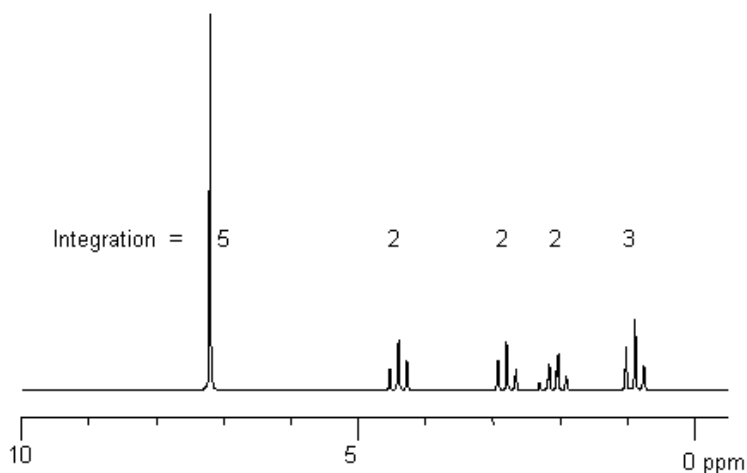
7) Gitt følgende tre reaksjoner med tilhørende reaksjonsentalpi:



$\Delta H$  for reaksjonen  $D + A \rightarrow 4 C$  blir da:

- A) 100 kJ/mol
- B) - 100 kJ/mol
- C) - 60 kJ/mol
- D) - 40 kJ/mol

8) Hvilken forbindelse gir opphav til følgende <sup>1</sup>H-NMR spektrum (Ph= fenyling)?



- A)  $\text{Ph-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-(C=O)-CH}_2\text{-CH}_3$
- B)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-Ph-CH}_2\text{-(C=O)-CH}_3$  (parasubstituert)
- C)  $\text{CH}_3\text{-Ph-CH}_2\text{-O-(C=O)-CH}_2\text{-CH}_3$  (metasubstituert)
- D)  $\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-(C=O)-CH}_2\text{-CH}_3$

## Oppgave 2 (12 poeng)

Kvantemekanikkens inntog i vitenskapens verden har gitt opphav til mange nye forklaringer for kjemiens natur.

- a) Hvorfor kvantiseres egenskaper som energi og moment i reelle fysiske systemer? Er et "fritt" elektron i teorien kvantisert?

I denne oppgaven skal vi studere de diatomære molekylene  $F_2$  og HF, og sammenligne kvantiserte tilstander for disse.

- b) Tegn orbitalenerginivådiagram for  $F_2$  og HF, og sett navn på molekylorbitalene som dannes. Finn bindingstallet for de to molekylene.
- c) Er  $F_2$  og HF para- eller diamagnetiske? Forklar hvorfor.

Vi har sett at rotasjonstilstander er kvantisert, og at energien til de ulike tilstandene er gitt ved  $E = BJ(J+1)$ , der  $B$  er rotasjonskonstanten og  $J$  er det rotasjonelle kvantetallet.  $B$  er videre gitt ved  $B = h^2 / (8\pi^2 I)$  der  $I = \mu R^2$  og  $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$  er den reduserte massen.  $R$  er bindingslengden mellom atom A og atom B.

Trehetsmomentet er henholdsvis  $1,34549 \cdot 10^{-47} \text{ kgm}^2$  og  $3,18 \cdot 10^{-46} \text{ kgm}^2$  for HF og  $F_2$ .

- d) Anslå hvilket av molekylene som har lengst bindingslengde med utgangspunkt i treghetsmomentet.
- e) Hvilket av molekylene vil gi signal ved  $\lambda = 2,84 \text{ mm}$  ved rotasjonell spektroskopi? (Hint: Dette signalet kommer fra én av de tre første transisjonene)

### Oppgave 3 (10 poeng)

- Skriv en balansert reaksjonslikning for reaksjonen som finner sted når metallisk sink oppløses i en syre (syrens identitet er ikke viktig her).
- Skriv ned likevektsuttrykket for denne reaksjonen. Bruk symbolet  $p(\text{H}_2)$  for hydrogengasstrykket.
- Hva er standard reduksjonspotensial for denne reaksjonen?
- Hvor mange mol elektroner overføres per mol sink som oksideres?

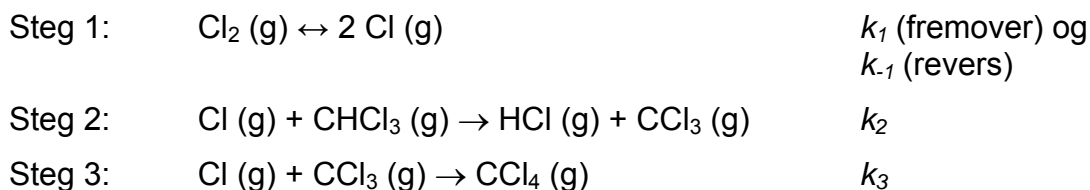
En elektrokjemisk celle består av en sinkstav senket ned i en sinkløsning koplet via en saltbro og en ytre krets til en hydrogen/platinaelektrode med tilførsel av hydrogengass.

Anta at denne reaksjonen foregår under følgende betingelser:  $[\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \text{ M}$  og hydrogengasstrykk  $p(\text{H}_2) = 1,0 \text{ atm}$  ved  $25^\circ \text{ C}$ . Spenningen i den ytre kretsen måles til  $0,45 \text{ V}$ .

- Beregn pH i løsningen som hydrogen/platinaelektroden er senket ned i.

### Oppgave 4 (8 poeng)

Følgende mekanisme med tilhørende hastighetskonstanter ( $k$ ) er foreslått for gassfasereaksjonen mellom kloroform og klor:



- Hva er totalreaksjonen som følger fra denne mekanismen?
- Sett opp et uttrykk for likevektkonstanten  $K_{S1}$  for steg 1 i denne mekanismen, uttrykt ved hjelp av hastighetskonstantene og konsentrasjoner av forbindelsene som inngår i likevekten.
- Anta at steg 2 er det hastighetsbestemmende steget i denne reaksjonen. Utlede hastighetsloven for totalreaksjonen i punkt a) uttrykt ved hjelp av reaktantene.
- Hvilke(t) mellomprodukt(er) dannes i følge denne mekanismen?

## Oppgave 5 (14 poeng)

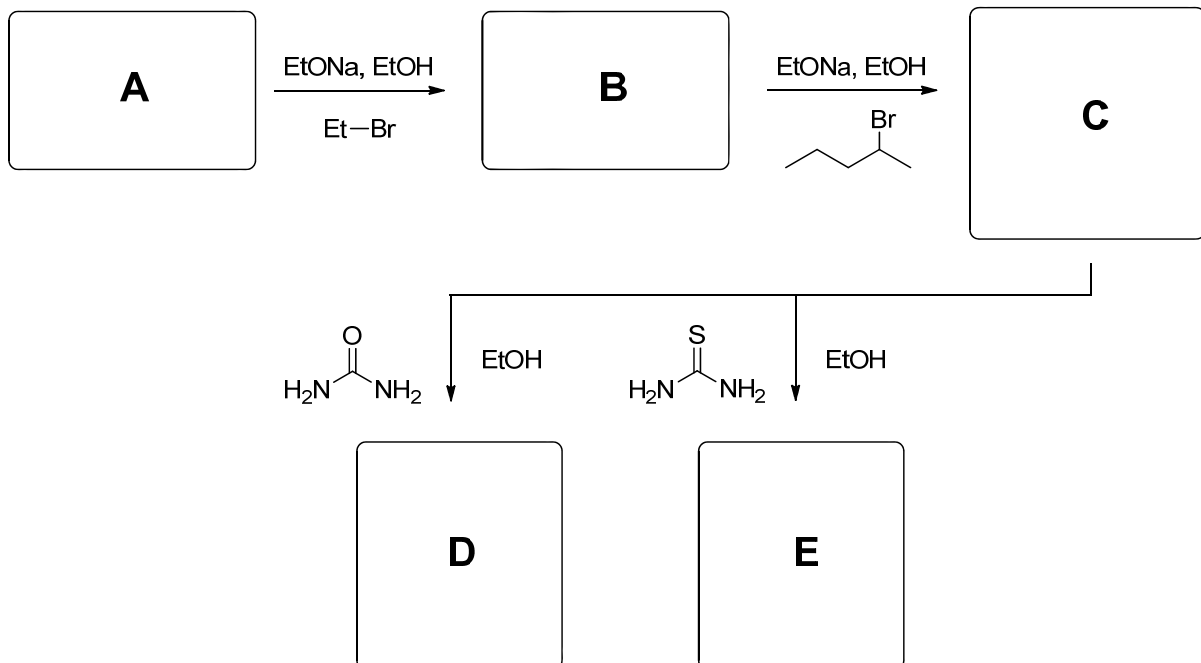
Superstjernen Michael J. Jackson (1958-2009) døde under tragiske omstendigheter som følge av en intravenøs dose på 25 mg av det bedøvende legemiddelet propofol (gitt sammen med et annet legemiddel) administrert av hans personlige lege.

a) Propofol er Friedel-Craft-produktet av fenol med to ekvivalenter propen (under sure reaksjonsbetingelser). Det er en symmetrisk forbindelse. Gi den kjemiske strukturen til propofol.

b) Propofol administreres intravenøst som en emulsjon i vann, noe som er svært uvanlig for et legemiddel gitt intravenøst. Hva skyldes dette?

Pentobarbital (Nembutal<sup>®</sup>) og thiopental er to bedøvende legemidler som har vært kjent i lang tid og som også er plaget av dårlig rykte på grunn av ikke-tiltenkt bruk. Den amerikanske skuespilleren, sangeren og modellen Marilyn Monroe (1926-1962) begikk selvmord med flere titalls kapsler med Nembutal, og artisten Elvis Presley (1935-1977) misbrukte og muligens døde som følge av det. Både pentobarbital og thiopental brukes i enkelte land i aktiv dødshjelp og de brukes også enten alene eller sammen med andre forbindelser i henrettelse av dødsdømte fanger i USA og Kina.

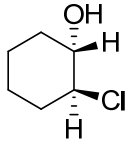
c) Syntesen av pentobarbital (**D**) og thiopental (**E**) er gitt nedenfor (de to er nært beslektede). Utgangstoffet **A** er dietylmalonat (diylesteren av propandisyre). Gi den kjemiske strukturen til forbindelsene **A-E**.



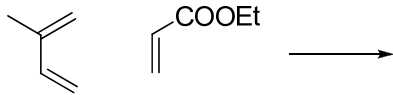
d) Både pentobarbital og thiopental brukes alltid i form av deres vannløselige natriumsalt. Gi den kjemiske strukturen til saltformene av henholdsvis pentobarbital og thiopental.

## Opppgave 6 (12 poeng)

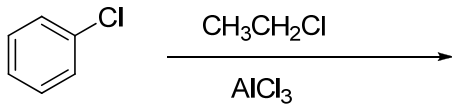
a) Navnsett følgende molekyl, inkludert korrekt stereokjemi for kirale atomer.



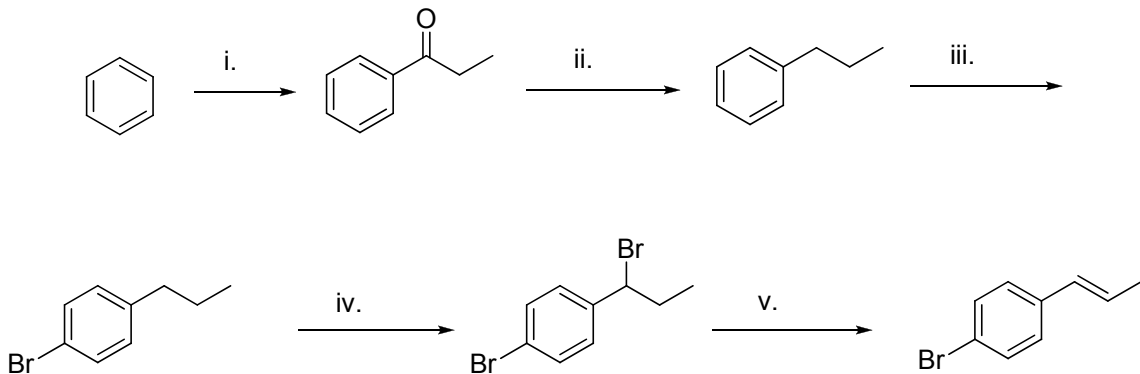
b) Tegn strukturformler for de fire mulige produktene i følgende reaksjon



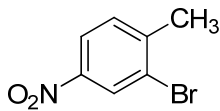
c) Tegn strukturformel(er) for produktet(ene) i følgende reaksjon



d) Hvilke reagenser trengs til hvert av trinnene i følgende syntese?



e) Hvordan vil du lage følgende molekyl med utgangspunkt i benzen?

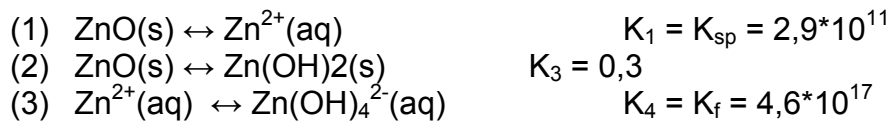


## Oppgave 7 (14 poeng)

Sinkoksid er et enkelt materiale med overraskende mange interessante egenskaper fra å kunne produsere strøm ved å bøye på det til å kunne bli materiale i morgendagens solcelle. En ulempe med materialet er derimot at det er noe løselig i vann. Sinkoksid er et amfotært oksid.

a) Hva vil det si at et materiale er amfotært?

Sinkoksid kan inngå i en rekke likevekter (ubalanserte):



b) Balansér likevektsligningene (1) – (3).

Dersom du starter med en løsning med 100 ml 0.1 M  $\text{Zn}^{2+}$  og gradvis øker pH så vil det etter hvert dannes bunnfall av  $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ .

c) Ved hvilken pH dannes dette bunnfallet?

Dersom pH gradvis fortsetter å øke så vil bunnfallet av  $\text{Zn(OH)}_2$  løses igjen.

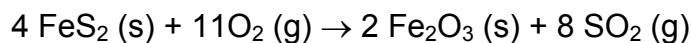
d) Ved hvilken pH løses bunnfallet igjen?

e) Lag et uttrykk for den totale løseligheten til ZnO som funksjon av  $[\text{H}^+]$

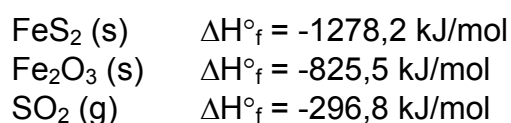
f) Ved hvilken pH er løseligheten minst?

## Oppgave 8 (14 poeng)

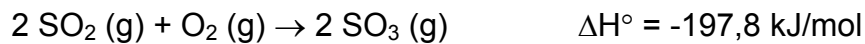
Svovelsyre er et av verdens største industrikjemikalier målt i produksjonsvolum. Svovelsyre produseres i dag nesten utelukkende ved hjelp av den såkalte kontaktprosessen. Første trinn i kontaktprosessen er forbrenning av elementært svovel eller svovelholdige mineraler som pyritt ( $\text{FeS}_2$ ) i luft:



a) Er dette en eksoterm reaksjon ved konstant trykk? Du kan få bruk for følgende termodynamiske data:



Svoveldioksidet oksideres så videre til svoveltrioksid i en eksoterm prosess:



Likevektskonstanten for denne reaksjonen er  $K = 6,807 \cdot 10^{24}$  ved  $25^\circ\text{C}$ .

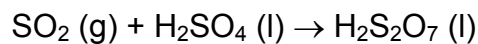
b) Hva er standard entropiforandringen,  $\Delta S^\circ$ , for denne reaksjonen ved  $25^\circ\text{C}$ ?

c) Vi kunne forutsagt *fortegnet* til  $\Delta S^\circ$  for oksidasjonen av svoveldioksid ved inspeksjon av den balanserte reaksjonsligningen, d.v.s. uten å beregne  $\Delta S^\circ$ . Forklar hvorfor.

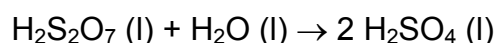
Oksidasjonen av svoveldioksid til svoveltrioksid er termodynamisk svært gunstig ved  $25^\circ\text{C}$ , men reaksjonshastigheten er lav. For å kompensere for den lave reaksjonshastigheten kjører man industrielt denne reaksjonen ved høy temperatur og i nærvær av en katalysator (typisk vanadium(V)oksid). Er temperaturen for høy, blir imidlertid prosessen termodynamisk ugunstig, d.v.s. ikke-spontan. Anta at deltrykkene av de tre gassene i reaksjonskammeret er  $p_{\text{SO}_2} = 2 \text{ bar}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 4 \text{ bar}$  og  $p_{\text{SO}_3} = 0,5 \text{ bar}$ .

d) Hva er den maksimale temperaturen reaksjonen kan kjøres ved og fremdeles være spontan mot høyre? Du kan anta at  $\Delta H^\circ$  og  $\Delta S^\circ$  er temperatu-uavhengige. (Dersom du ikke klarte oppgave b, kan du bruke  $\Delta S^\circ = -195,0 \text{ J/K mol}$ ).

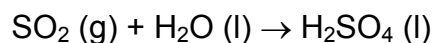
Det nest siste trinnet i produksjonsprosessen er reaksjon mellom svoveltrioksid og konsentrert svovelsyre under dannelse av pyrosvovelsyre (også kalt oleum).



Når én ekvivalent pyrosvovelsyre reagerer med vann, dannes to ekvivalenter svovelsyre:

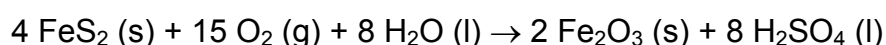


Nettoreaksjonen for de to siste trinnene blir dermed



Den *motsatte* prosessen, d.v.s. spalting av svovelsyre i svoveltrioksid og vann, er endoterm med  $\Delta H^\circ = -101,0 \text{ kJ/mol}$ .

e) Hva er standard entalpiforandringen  $\Delta H^\circ$  for totalreaksjonen for produksjon av svovelsyre fra pyritt, oksygen og vann:



## 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 :  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

### Nernst 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)

$$C_a H_b O_c N_d \quad \text{DBE} = \frac{(2a + 2) - (b - d)}{2}$$

### Utvalgte omtrentlige $^1\text{H}$ -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
$-\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}/\text{O}$ (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  $t_{1/2} = 1 / (k [A]_0)$