

NORSK FINALE
for uttakning til



38. internasjonale kjemiolympiaden
i Gyeongsan, Sør-Korea, 02.-11. juli 2006



Fredag 24. januar 2006

Kl. 08.30-11.30

Hjelpemidler: Lommeregner og Tabeller i kjemi

Maksimal poengsum: 100 poeng

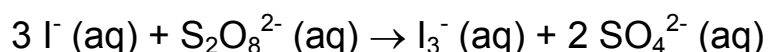
Oppgavesettet er på **11** sider medregnet forsiden, formel- og tabellark,
og har **6** oppgaver

Besvarelsen føres på egne ark. Du kan beholde oppgaveheftet.

Oppgave 1 (20 poeng)

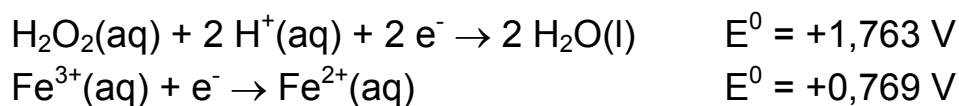
- 1) Oksidasjonstallet til nikkell-atomet i komplekset $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ er
- A) - 2
 - B) 0
 - C) + 2
 - D) Ingen av de foregående svaralternativene
- 2) Styrken på bindingen mellom C og O i de tre molekylene øker i rekkefølgen
- A) $\text{CO} < \text{CO}_2 < \text{CO}_3^{2-}$
 - B) $\text{CO}_2 < \text{CO} < \text{CO}_3^{2-}$
 - C) $\text{CO}_3^{2-} < \text{CO}_2 < \text{CO}$
 - D) $\text{CO} < \text{CO}_3^{2-} < \text{CO}_2$
- 3) Den sterkeste konjugerte syren tilhører basen
- A) Karbonat
 - B) Propanat
 - C) Acetat
 - D) Format
- 4) Hva er forholdet mellom totalintegralene for de to ^1H -NMR signalene for hydrogenatomene H_A og H_B i molekylet $\text{C}(\text{H}_\text{A})_3\text{—C}(\text{H}_\text{B})_2\text{—Cl}$? (se bort fra splitting p.g.a. kopligng, det er totalintensiteten for hver hovedfrekvens som vi ser på)
- A) 1:1
 - B) 3:2
 - C) 2:3
 - D) 1:4

- 5) Oksidasjon av iodid med peroxodisulfat er gitt ved likningen

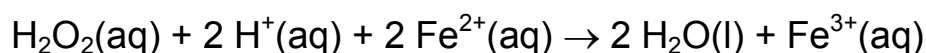


Dersom reaksjonshastigheten $-\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] / \Delta t = 0.0015$ så vil endringen $\Delta[\text{I}^-] / \Delta t$ være lik

- A) - 0.0045
B) - 0.0030
C) - 0.0015
D) - 0.0005
- 6) Vi har gitt standard reduksjonspotensial for disse delreaksjonene:



Hva er da standard reduksjonspotensial til følgende reaksjon:



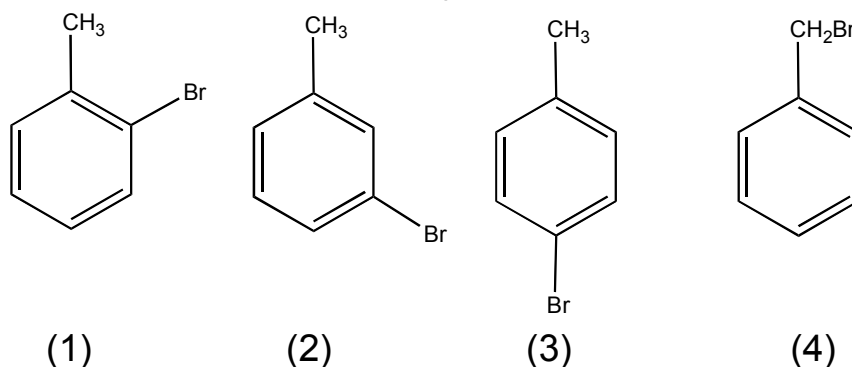
- A) 0,225 V
B) 2,532 V
C) 0,994 V
D) 3,301 V
- 7) Gitt følgende endoterme reaksjon:



Hvilken av følgende handlinger vil føre til en forskyving av denne likevekten mot reaktantsiden (venstre) ?

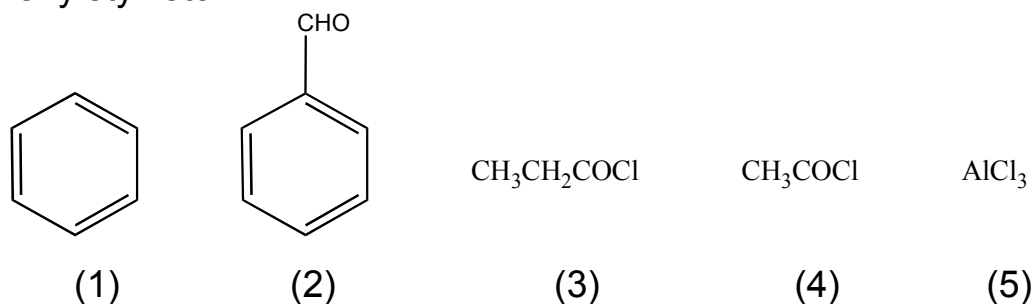
- A) Tilsetting av litt $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
B) Tilsetting av litt $\text{Ag}(\text{NO}_3)$
C) Tilførsel av varme
D) Tilførsel av katalysator

8) Hvilket eller hvilke hovedprodukter dannes når toluen (metylbenzen) reagerer med brom i nærvær av jernbromid?



- A) (1) og (4)
B) (2) og (3)
C) (1) og (3)
D) Bare (2)

9) Hvilke av følgende stoffer vil du velge for å lage fenyletylketon:



- A) (1) og (3)
B) (1), (3) og (5)
C) (2), (4) og (5)
D) (1) og (4)

10) Hvilken reaksjonsmekanisme er mest sannsynlig når 2-fenyl-1-jodetan reagerer med kaliumhydroksid i etanol?

- A) S_N1
B) S_N2
C) E1
D) E2

Oppgave 2 (25 poeng)



A. Det er eddiksyre som gir eddik dens karakteristiske smak og lukt. Industrielt sett brukes eddiksyre blant annet til fremstilling av platen i brusflasker, materiale i fotografisk film og bestanddel i trelim. Sølvacetat har vært brukt i tyggegummi til bruk ved avvenning av røyking. Sølvacetat vil ved røyking gi en ubehagelig metallisk smak i munnen.

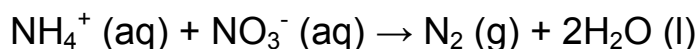
- Beregn pH i en 100 mL 0,1 M eddiksyreløsning.
- Det tilsettes 0,20 g fast NaOH (se bort fra volumendringer). Hva blir pH i løsningen nå, hva kalles løsningen, og hva kalles dette punktet i en titrering?
- Hvor mye mer fast NaOH må du tilsette for å øke pH i løsningen med en pH-enhet?
- Det tilsettes 100 mL 0,5 M AgNO_3 -løsning til løsningen i b) Hva blir pH i løsningen nå?
- Tegn Lewisstrukturen til nitrasyonet, og bruk VSEPR-metoden til å angi elektronpargeometrien og strukturen til nitrasyonet.
- Angi hybridisering på hvert av de to karbonatomene i eddiksyre, og angi geometrien rundt hver av dem.

B. Du vil bruke en 0,5 M sølvnitratløsning til å lage en gull/sølv galvanisk celle. Du har i tillegg til sølvnitrat-løsningen en sølvstav, en gullstav og en 0,5 M $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$ -løsning. Reaksjonen foregår ved 25°C.

- Skriv ligningen for reaksjonen som skjer. Beregn standard cellepotensial E_{celle}^0 .
- Hva blir cellespenningen E_{celle} for den galvaniske cellen når sølv- og gull-løsningene ovenfor blir benyttet?
- Hvordan vil tilsetning av en kloridløsning til sølvnitratløsningen påvirke likevekten og cellespenningen?
- Hvor lav må konsentrasjonen av gullioner være for at red-oks reaksjonen ikke skal gå, altså være i likevekt? (Sølvkonsentrasjonen er fortsatt 0,5 M)
- Hva er ΔG ved likevekt ?

Oppgave 3 (15 poeng)

Betrakt følgende reaksjon:

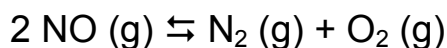


Følgende reaksjonshastigheter ble bestemt for en serie med forsøk hvor utgangskonsentrasjonen av reaktanter ble variert (konsentrasjonen er oppgitt i molar):

Eksperiment nummer	$[\text{NH}_4^+]$ (M)	$[\text{NO}_3^-]$ (M)	r (M/s)
1	0,24	0,10	$7,2 \cdot 10^{-6}$
2	0,12	0,10	$3,6 \cdot 10^{-6}$
3	0,12	0,15	$5,4 \cdot 10^{-6}$

- Skriv opp det generelle uttrykket for reaksjonshastigheten for denne reaksjonen, uttrykt ved konsentrasjonen av reaktantene og hastighetskonstanten k.
- Beregn reaksjonens orden med hensyn på hver av reaktantene.
- Beregn hastighetskonstanten k for denne reaksjonen.

Betrakt reaksjonen



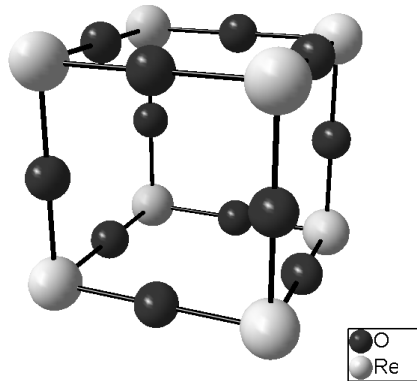
og følgende hastighetskonstanter for forward (k_f) og revers (k_r) delreaksjoner i denne likevekten ved to ulike temperaturer:

Temp. (K)	K_f ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	K_r ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
1400	0,3	$1,1 \cdot 10^{-6}$
1500	1,3	$1,4 \cdot 10^{-6}$

- Bruk Arrhenius' likning på disse dataene til å anslå/beregne hvilken E_a (for enten forward eller revers delreaksjon) som er størst. Hint: se på forholdet K_f/K_r og bruk Arrhenius likning til å si noe om størrelsen på $E_{a,\text{forward}}$ og $E_{a,\text{revers}}$.
- Beregn K_f/K_r for både 1400K og 1500K. Er resultatene i overenstemmelse med en endotern eller eksoterm reaksjon? Forklar kort.

Oppgave 4 (10 poeng)

Rheniumoksid krystalliserer med følgende kubiske enhetscelle



- Hvor mange rheniumatomer og oksygenatomer er det per enhetscelle i denne strukturen?
- Hva er formelenheten til rheniumoksid (Rhenium har symbol Re)?
- Hva er oksidasjonstallet/ladningen til rhenium ?

Et røntgendiffraktogram (kobberstråling, bølgelengde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}^\dagger$) har sin første topp ved vinkel $2\theta = 23,81^\circ$ (altså at $\theta = 11,905^\circ$)

- Hvilken lengde på kantene i enhetscellen tilsvarer dette (målt i Ångstrøm, Å)?

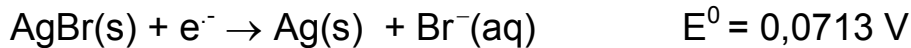
Antatt at atomene berører hverandre langs akselengdene. [Hvis du ikke klarte å finne cellekantene i oppgavens punkt 4 kan du i det videre anta at de er $4,2\text{\AA}$ lange]. Anta videre at oksygenioner har en radius på $1,26\text{\AA}$

- Beregn ioneradiusen til Re

[†] Lengdeenheten $1\text{\AA} = 10^{-10}$ meter.

Oppgave 5 (15 poeng)

A. Gitt følgende informasjon:

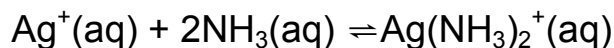


a) Beregn $\Delta G^0_{\text{f}(\text{Ag}^+(\text{aq}))}$

Gitt videre at

$$\Delta G^0_{\text{f}(\text{NH}_3(\text{aq}))} = -26,50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \Delta G^0_{\text{f}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq}))} = -17,12 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

b) Beregn likevektskonstanten for følgende reaksjon ved 25°C:



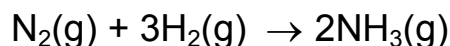
Hvis du ikke klarte oppgave a), kan du bruke $\Delta G^0_{\text{f}(\text{Ag}^+(\text{aq}))} = 100,0 \text{ kJ/mol}$

c) Beregn løselighetsproduktet til $\text{AgBr}(\text{s})$ ved 25°C.

B. Gitt følgende opplysninger:

$$S^0_{\text{N}_2(\text{g})} = 191,6 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \quad S^0_{\text{H}_2(\text{g})} = 130,7 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \quad S^0_{\text{NH}_3(\text{g})} = 192,5 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

Se på reaksjonen



a) Forklar hvorfor entropien til systemet (reaksjonen) avtar

b) Beregn ΔS^0 for reaksjonen

c) Siden entropien avtar, hva må da til for at denne reaksjonen skal være spontan?

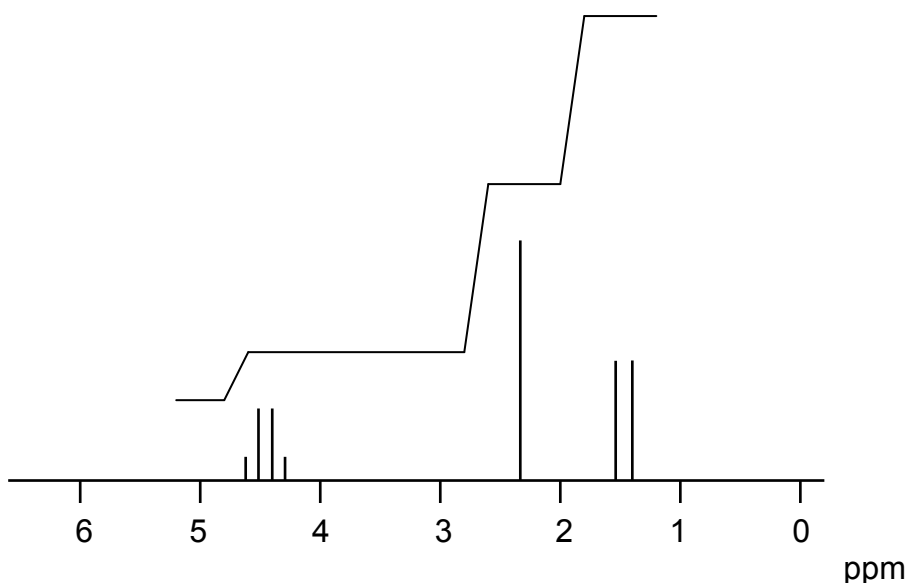
Oppgave 6 (15 poeng)

En organisk forbindelse **A** inneholder 31,8% C, 4,4% H og 10,6% O i tillegg til halogen. Massespekteret av forbindelsen viser to omtrent like store topper ved $m/z = 150$ og $m/z = 152$ for molekylionet M^+ .

Til en løsning av **A** ble det tilsatt fortynnet løsning av NaOH. Etter en stund ble løsningen så surgjort med salpetersyre, før litt av løsningen ble tilsatt noen dråper av en sølvnitratløsning. Det ble dannet et gult bunnfall. Forbindelsen **B** som ble dannet etter reaksjon med NaOH ble isolert og analysert ved hjelp av infrarød (IR) spektroskopi. IR-spekteret inneholder en kraftig bred topp i området $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$.

Forbindelse **A** har et NMR-spekter med følgende topper:

Topp nr.	ppm-verdi	Integral (areal under toppen)	Splitting
1	1,4	3	Dublett, forhold 1:1
2	2,3	3	Singlett
3	4,4	1	Kvartett, forhold 1:3:3:1



- Beregn empirisk formel for **A**.
- Hvor mange dobbeltbindinger er det i **A** ?
- Skriv strukturformler for forbindelsene **A** og **B**.
- Hva består det gule bunnfallet av?

Tabellverdier og formler

Konstanter

Faradays konstant : $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

Gasskonstanten : $R = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

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

$$2 d \sin\theta = n \lambda$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

Termodynamiske sammenhenger

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

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K$$

Integrerte hastighetslover :

1. ordens reaksjon

$$\ln [A] (t) = \ln [A]_0 - k t$$

2. ordens reaksjon

$$1 / [A] (t) = 1 / [A]_0 + k t$$

Arrhenius' likning

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Antall dobbeltbindingsekvivalenter:

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

(NB! halogen teller som hydrogen)

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
$-\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-$ (eter)		2,5 – 3,5 ppm
$-\text{R}-\text{CXH}_2$ hvor X=halogen		2 – 4 ppm
$-\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}/\text{O}$ (keton, ester)		3 – 5 ppm
Aromatiske protoner		6 – 9 ppm

Utvalgte omtrentlige IR-frekvenser:

O–H	: 3500 – 3000 cm^{-1}
N–H	: 3300 – 3500 cm^{-1} samt ved $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$
C–H	: 3000 – 2900 cm^{-1}
$\text{C}\equiv\text{C}$: $\sim 2250 \text{ cm}^{-1}$
$\text{C}=\text{C}$: $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$
$\text{C}=\text{O}$: 1600-1800 cm^{-1}

Løselighetsprodukter

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCH}_3\text{COO}) = 2,0 \cdot 10^{-3}$$

Standard reduksjonspotensialer ved 25°C: