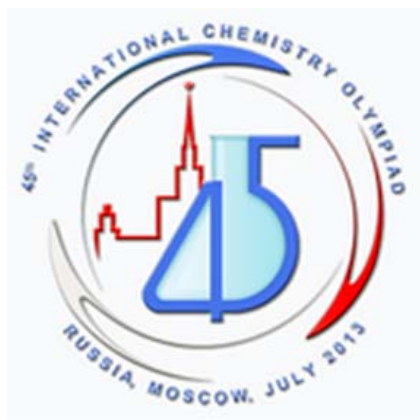


## Norsk finale



til den  
**45. Internasjonale Kjemiolympiaden 2013**  
i Moskva, Russland



**Dag:** Fredag 15. mars 2013

**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.**

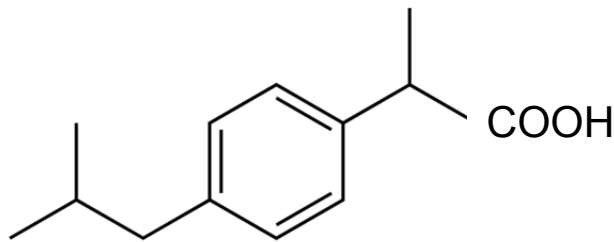
## Oppgave 1 (16 poeng)

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

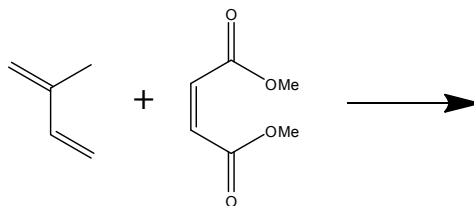
- A) Trigonal pyramidal
- B) Plankvadratisk
- C) Plan triangulær
- D) Tetraedrisk

2) 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)  $sp = 0$ ,  $sp^2 = 7$ ,  $sp^3 = 6$ ,  $\pi = 3$
- B)  $sp = 0$ ,  $sp^2 = 8$ ,  $sp^3 = 5$ ,  $\pi = 5$
- C)  $sp = 1$ ,  $sp^2 = 6$ ,  $sp^3 = 1$ ,  $\pi = 4$
- D)  $sp = 0$ ,  $sp^2 = 7$ ,  $sp^3 = 6$ ,  $\pi = 4$

3) Hvilket produkt **A – D** dannes i følgende reaksjon?



(A)

(B)

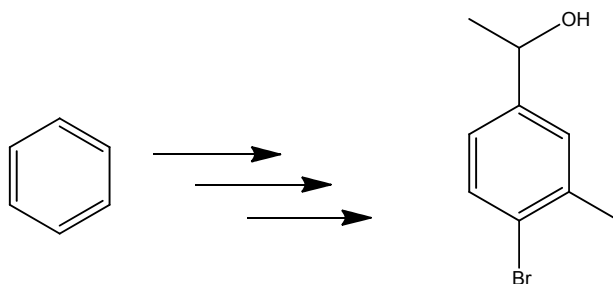
(C)

(D)

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

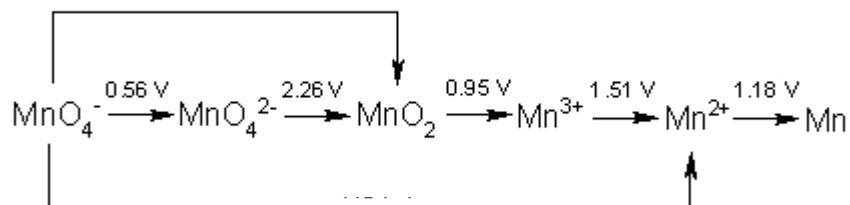
- A)  $[\text{H}_2]$  mindre,  $[\text{N}_2]$  og  $[\text{NH}_3]$  større
- B)  $[\text{N}_2]$  uendret,  $[\text{H}_2]$  og  $[\text{NH}_3]$  større
- C)  $[\text{N}_2]$  uendret,  $[\text{H}_2]$  mindre,  $[\text{NH}_3]$  større
- D) Alle litt større

5) Hvilken rekkefølge av reagenser vil gi følgende produkt fra benzen?



- A) 1.  $\text{EtCl}/\text{AlCl}_3$       2.  $\text{MeCl}/\text{AlCl}_3$       3.  $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$
- B) 1.  $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$     2.  $\text{MeCl}/\text{AlCl}_3$       3.  $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$       4.  $\text{NaBH}_4$
- C) 1.  $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$     2.  $\text{MeCl}/\text{AlCl}_3$       3.  $\text{NaBH}_4$             4.  $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$
- D) 1.  $\text{MeCl}/\text{AlCl}_3$           2.  $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$     3.  $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$       4.  $\text{NaBH}_4$

6) Gitt følgende Latimerdiagram for Mn:



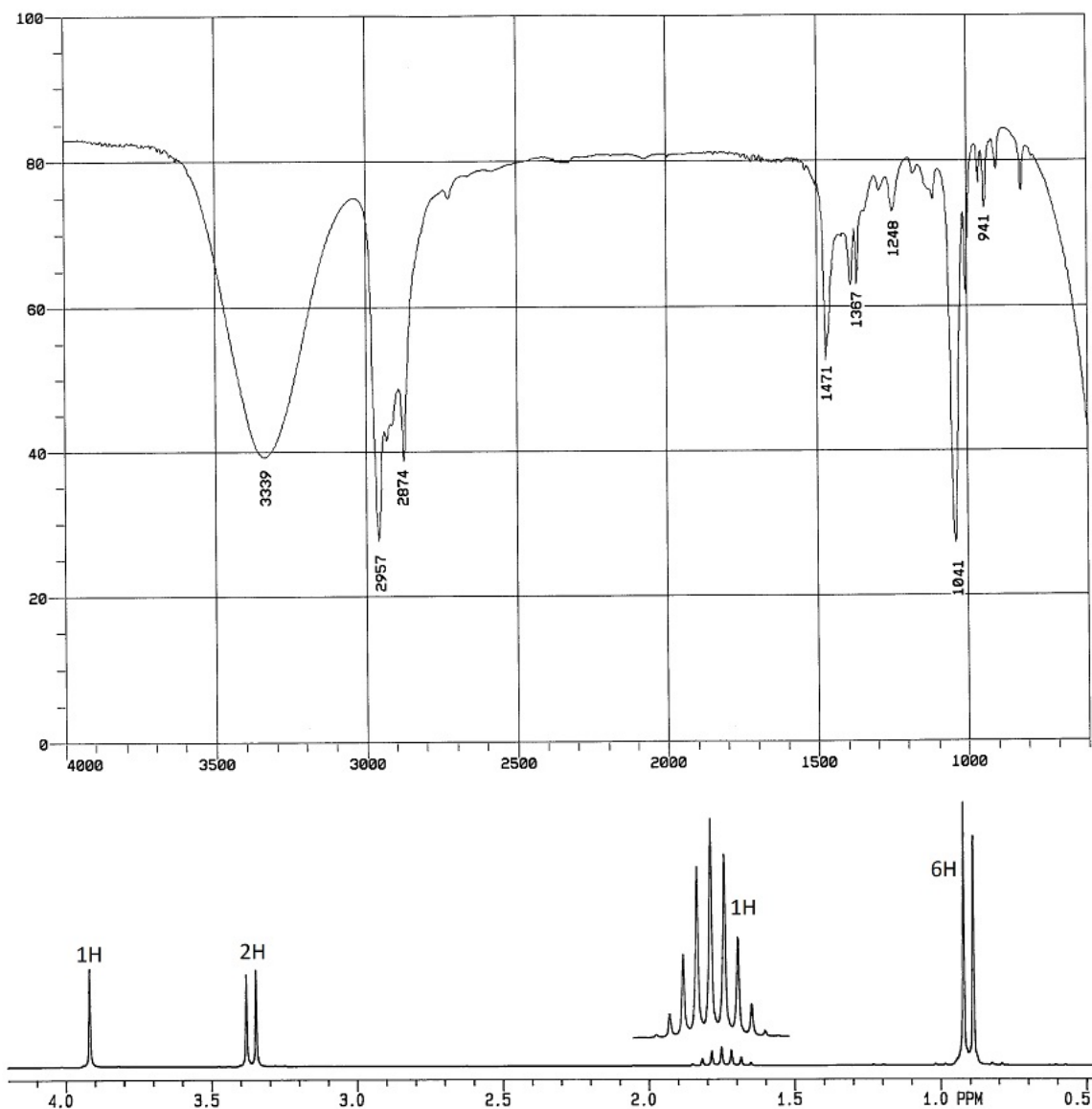
Beregn reduksjonspotensialet for overgangene gitt med piler over (Reduksjon av  $\text{MnO}_4^-$  til  $\text{MnO}_2$  og reduksjon av  $\text{MnO}_4^-$  til  $\text{Mn}^{2+}$ )

- A) 1,69 V til  $\text{MnO}_2$  og 1,51 V til  $\text{Mn}^{2+}$
- B) 2,82 V til  $\text{MnO}_2$  og 5,28 V til  $\text{Mn}^{2+}$
- C) 0,94 V til  $\text{MnO}_2$  og 1,06 V til  $\text{Mn}^{2+}$
- D) 1,58 V til  $\text{MnO}_2$  og 1,32 V til  $\text{Mn}^{2+}$

7) En reaksjon har  $\Delta H = + 48 \text{ kJ/mol}$  og  $\Delta S = +135 \text{ J/K}$  ved  $T = 400\text{K}$ . Denne reaksjonen er:

- A) Eksoterm og spontan
- B) Eksoterm, men ikke spontan
- C) Endoterm og spontan
- D) Endoterm, men ikke spontan

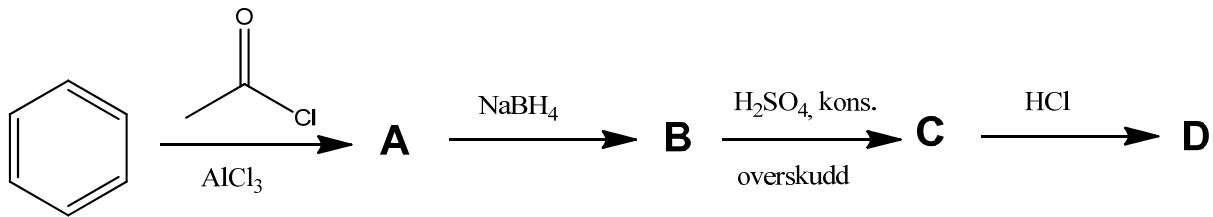
8) Hvilket molekyl har følgende IR og  $^1\text{H}$ -NMR spektra?



- A) 2-metyl-1-propanol
- B) Metylisopropyleter
- C) Dietyleter
- D) 2-butanol

## Oppgave 2 (8 poeng)

Skriv strukturformler for stoffene **A** – **D** i følgende syntese:



## Oppgave 3 (14 poeng)

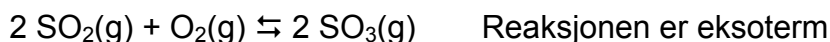
### A. Analyse av tre syrer i blanding

En løsning A inneholder saltsyre, svovelsyre og salpetersyre. Løsningen nøytraliseres med 44,0 gram  $\text{NaOH}$ . Etter nøytraliseringen deles løsningen i to like store porsjoner, som vi kan kalle B og C. Den første porsjonen tilsettes et overskudd av  $\text{BaCl}_2(\text{aq})$ , noe som gir et bunnfall med masse 3,50 g. Den andre porsjonen tilsettes et overskudd av  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ , og det dannes et bunnfall med masse 5,00 g.

- Skriv tre balanserte reaksjonslikninger for reaksjon mellom  $\text{NaOH}(\text{s})$  og hver av de tre syrene.
- Skriv balansert reaksjonslikning for dannelse av de to bunnfallene.
- Beregn stoffmengden av svovelsyre og saltsyre i løsning A.
- Beregn stoffmengden av salpetersyre i løsning A.

### B. Likevekt

I en lukket beholder er følgende gasser i likevekt:



- Vil likevekten forskyves, og i tilfelle i hvilken retning, hvis vi:
  - Fjerner noe  $\text{SO}_3$
  - Øker trykket ved å tilføre den inerte gassen  $\text{N}_2(\text{g})$
  - Varmer opp blandingen
  - Tilsetter en katalysator
- I hvilket av tilfellene ovenfor vil likevektskonstanten for reaksjonen forandres? Forklar kort hvorfor ved å henvise til termodynamiske likninger

## Oppgave 4 (14 poeng)

### A. Enkel kinetikk

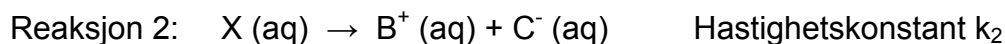
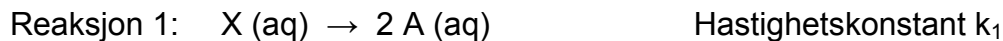
Gitt reaksjonen  $A + B \rightarrow C$  med følgende kinetikdata:

[A] (M)	[B] (M)	Reaksjonshastighet r (M/s)
0,30	0,15	$4,5 \cdot 10^{-4}$
0,60	0,30	$36,0 \cdot 10^{-4}$
0,30	0,30	$9,0 \cdot 10^{-4}$

a) Hva er verdien av x og y i hastighetsloven for reaksjonen,  $r = k [A]^x [B]^y$  ?

### B. To parallelle reaksjoner

En forbindelse X kan brytes ned ved to samtidige og uavhengige førsteordens reaksjoner



Ved 298 K bestemmes  $k_1$  til  $0,122 \text{ min}^{-1}$ . Konsentrasjonen av X måles til å variere med tiden som vist i følgende tabell

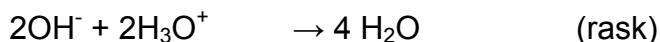
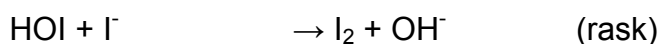
Tid (min)	0	2	4	8	12
[X] (M)	0.774	0.519	0.349	0.156	0.070

b) Hva er konsentrasjonen av A etter 1 minutt?

c) Bestem hastighetskonstanten  $k_2$  for reaksjon 2

### C. En reaksjonsmekanisme ....

Følgende reaksjonsmekanisme er foreslått:



d) Skriv ned totalreaksjonen

e) Hvilke(n) forbindelse(r) er mellomprodukt(er)?

f) Hvilken hastighetslov følger av denne mekanismen?

### D. ... og en til

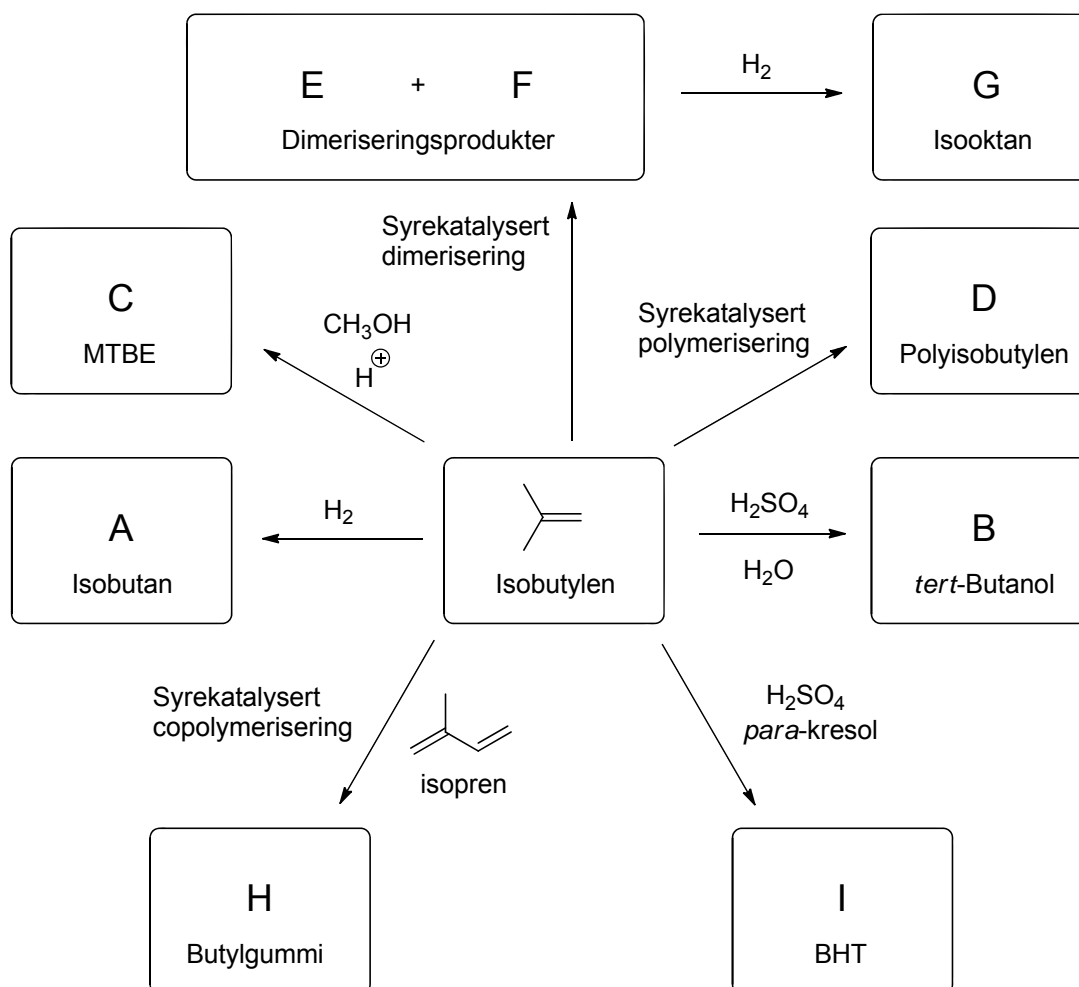
Følgende reaksjonsmekanisme er foreslått:



g) Hva blir hastighetsloven til denne reaksjonen, uttrykt ved  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$ , [A] og [B] ?

## Oppgave 5 (12 poeng)

Isobutylen (2-metylpropen) er en viktig kjemisk forbindelse fra den petrokjemiske industrien. Den anvendes i produksjonen av en rekke med kjemisk-tekniske produkter, f.eks. polyisobutylen (til bl.a. lim og tyggegummi), bensintilsetningen metyl-*tert*-butyleter (MTBE), butylgummi og antioksidanter for plast- og gummimaterialer. Nedenfor er det gitt et nettverksskema som knytter sammen mange kjemiske produkter som kan lages fra isobutylen. Denne oppgaven går ut på å identifisere strukturene til forbindelsene **A-I**.



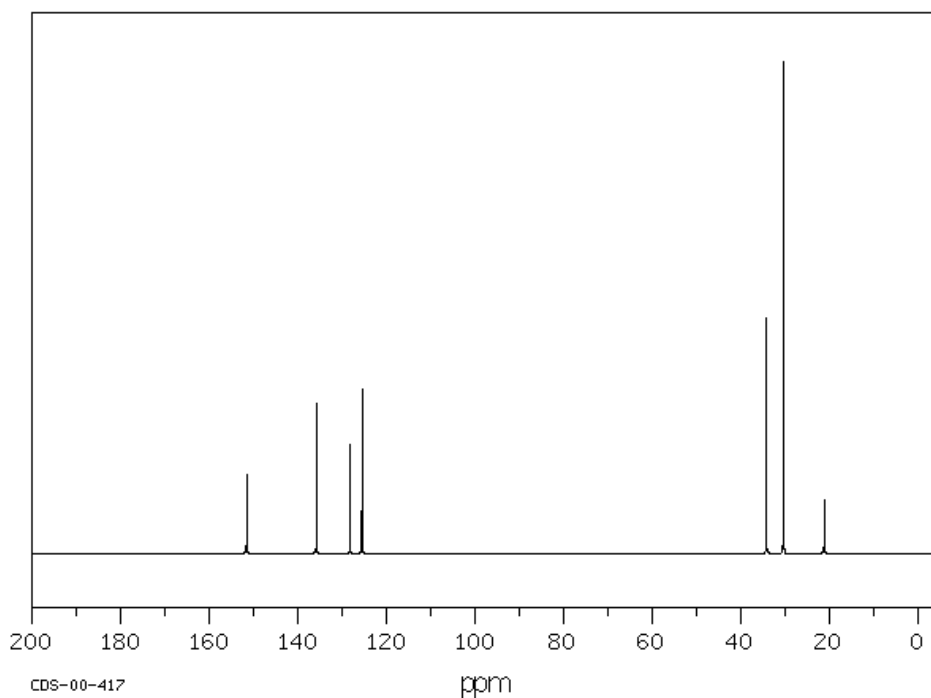
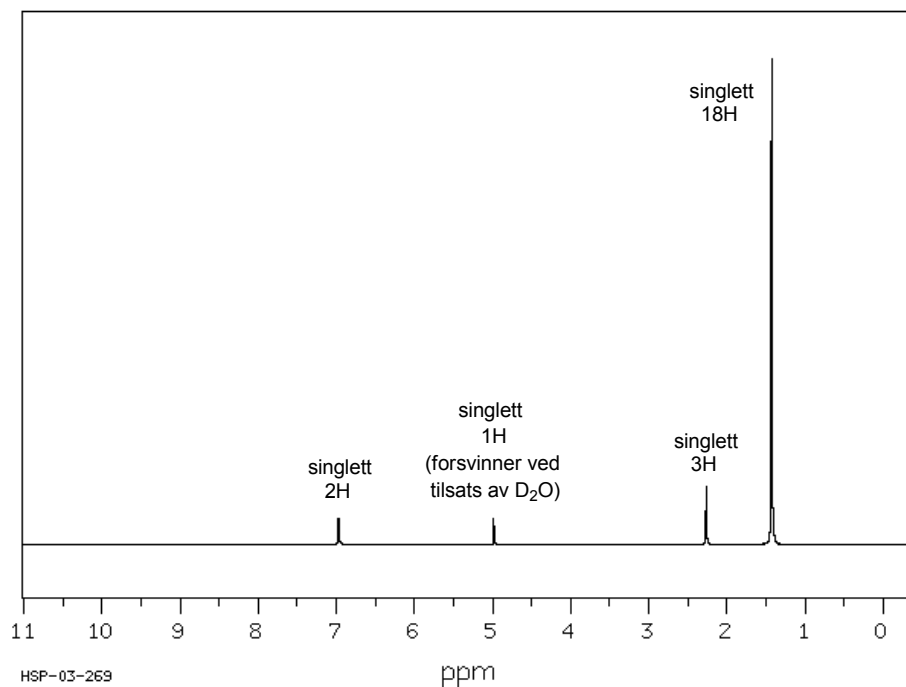
a) Hva er de kjemiske strukturene til forbindelsene **A-G**?

Butylgummi er en viktig gummitype med en rekke anvendelsesområder. Den er kjennetegnet ved å ha en svært lav gasspermeabilitet og brukes derfor mye i membraner i alt fra sportsutstyr (fotballer, basketballer etc.) til bildekk. Butylgummi er en co-polymer av isobutylen med en liten mengde isopren (2-metylbuta-1,3-dien).

b) Tegn strukturen **H** for et representativt strukturelement av denne co-polymeren der både isobutylen og isopren inngår.

Forbindelse I er en viktig antioksidant for bl.a. gummimaterialer og kosmetikk, ofte bare kalt BHT etter en forkortelse av det kjemiske navnet.  $^1\text{H-NMR}$  og  $^{13}\text{C-NMR}$  spektra for BHT er gitt nedenfor, og den lages fra *para*-kresol (kresol er metylfenol) som vist i nettverksskjemaet.

c) Hva er den kjemiske strukturen til forbindelse I = BHT?





## Oppgave 6 (12 poeng)

En varmeisolert prosess, d.v.s. en prosess som finner sted uten varmeutveksling mellom systemet og omgivelsene, kalles en adiabatisk prosess. Når en idealgass utvider seg adiabatisk, vil både volumet og temperaturen til gassen endre seg. For en reversibel adiabatisk ekspansjon kan det vises at start- og sluttvolumene,  $V_0$  og  $V_1$ , og start- og sluttemperaturene,  $T_0$  og  $T_1$ , tilfredsstiller følgende sammenheng:

$$V_0 T_0^c = V_1 T_1^c$$

I denne ligningen er

$$c = \frac{C_V}{nR}$$

der  $C_V$  er varmekapasiteten til gassen ved konstant volum, som for en idealgass er  $\frac{3}{2}nR$ .

Arbeidet som gjøres på omgivelsene når en idealgass ekspanderer adiabatisk er

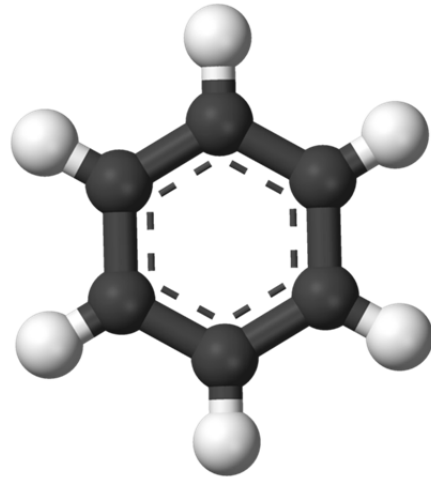
$$w = C_V \Delta T$$

- Bruk sammenhengene over til å uttrykke arbeidet 1 mol av en idealgass gjør når den ekspanderer reversibelt og adiabatisk til det dobbelte volumet som en funksjon av starttemperaturen.
- Gjør idealgassen et større eller mindre arbeid på omgivelsene når ekspansjonen skjer reversibelt og adiabatisk enn når den samme ekspansjonen skjer isotermt og reversibelt? Begrunn svaret ditt. Dersom du ikke fikk til oppgave a, så kan du bruke  $w = -4,0 \frac{J}{K} \cdot T_0$  for det adiabatisk arbeid.
- Bruk den termodynamiske definisjonen av entropi til å beregne entropiforandringen for 1 mol av en idealgass når den ekspanderer isotermt og reversibelt fra et startvolum  $V_0$  til det dobbelte volumet. *Hint.* Bruk at  $dq_{rev} = -dw_{rev}$  når en idealgass undergår en isoterm prosess.
- Hva er entropiforandringen for 1 mol av en idealgass når den ekspanderer adiabatisk og reversibelt fra et startvolum  $V_0$  til det dobbelte volumet?

## Oppgave 7 (12 poeng)

I denne oppgaven skal vi ta en titt på konjugerte alifatiske og aromatiske hydrokarboner, og hvordan slike systemer kan approksimeres som partikkel-i-boks- og partikkel-på-ring-systemer.

- Skriv ned Schrödingerligningen for et partikkel-i-boks-system.
- trans*-heksa-1,3,5-trien har ett delokalisert elektron per karbonatom i kjeden, og vi approksimerer at disse oppfører seg som i et partikkel-i-boks-system. Finn energien for HOMO og LUMO for de delokaliserede elektronene (anta  $L = 882$  pm).
- Hva er den største bølgelengden et foton kan ha for å bli absorbert av *trans*-heksa-1,3,5-trien?



Benzen

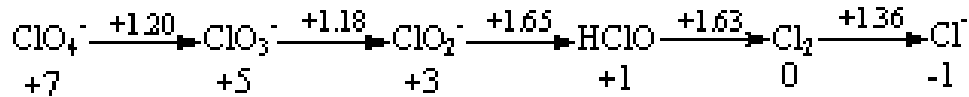
Konjugerte systemer finnes også i sykliske molekyler, slik som benzen, en direkte syklisk analog til *trans*-heksa-1,3,5-trien.

- Hva er forskjellen på et partikkel-i-boks- og et partikkel-på-ring-system med hensyn til energinivåer?
- Den største bølgelengden et foton kan ha for å bli absorbert av benzen kan absorbere er 255 nm. Anta at benzen er et perfekt partikkel-på-ring-system og finn radien til benzenmolekylet. Er svaret rimelig?

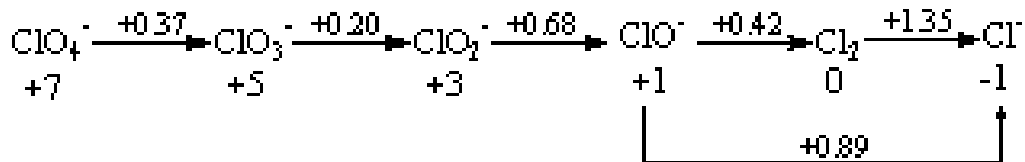
## Oppgave 8 (12 poeng)

Klor blir mye brukt som oksidasjonsmiddel og har en stor og fargerik kjemi. Under er Latimerdiagrammene for klor gitt for surt og basisk løsning

Latimerdiagram for surt miljø:



Latimerdiagram for basisk miljø:



- a) Kommenter stabiliteten til  $\text{Cl}_2$  i vann i surt og basisk miljø. Skriv balansert ligning der det skjer reduksjon.

Vi skal her se mer på kjemien rundt klor i oksidasjonstall +1

- b) Skriv balanserte halvreaksjoner for reduksjon av  $\text{Cl(I)}$  til  $\text{Cu(0)}$  i surt og basisk miljø
- c) Bruk Nernstligningen til å beregne reduksjonspotensialet for  $\text{ClO}^-$  til  $\text{Cl}_2$  i surt miljø ved å angi hva  $[\text{OH}^-]$  er i standard surt miljø.
- d) Bruk Latimerdiagrammet og det nye reduksjonspotensialet i oppgave c) til å beregne syrekonstanten for  $\text{HClO}$
- e)  $\text{HClO}$  brukes mye som bakteriedrepende middel i basseng. Hvorfor kan det være lurt å finne et annet middel å bruke i bassenger basert på saltvann enn for de som er basert på ferskvann?

## 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 :  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$   
Masse for elektron:  $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$   
Lyshastighet:  $c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

### Nernsts likning

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

### Braggs lov

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (n=1)$$

### Termodynamiske sammenhenger

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) \\ \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \\ \Delta G^\circ &= -n F E^\circ \\ \Delta G^\circ &= -R T \ln K\end{aligned}$$

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