

Dansk KemiolympiadeKomite

Dansk Kemiolympiade 2004

2. runde i København 16. januar 2004

**Skriv dit OL- nr. på alle de efterfølgende sider
– inden du begynder at se på opgaverne**

Du skal kun regne en af opgaverne 17 og 18 (vælg selv)

Hjælpemidler: Lommeregner, DATABOG, fysik-kemi, Kemisk Formelsamling.

Opgavernes antal og mængden af arbejde er gjort så stor, at du er tvunget til at vælge og prioritere. Dette er gjort for at situationen skal minde så meget som muligt om forholdene under den Internationale Kemiolympiade (IChO), hvor det drejer sig om at finde de bedste blandt eliten af kemielever på jeres alder i hele verden.

Husk på, at du er med i dag fordi du hører til blandt de bedste af alle danske kemielever. Bliv derfor ikke skuffet, når du løber ind i vanskeligheder med disse opgaver.

Det er angivet, hvor mange point de enkelte spørgsmål giver for korrekt besvarelse. Det er ikke en eksamen eller prøve, der ender med en karakter. Formålet er udelukkende at finde de bedste af jer som deltagere i den **36. IChO i Tyskland**

SMÅ OPGAVER (*multiple choice*)**OPGAVE 1** (5 point)

Molarmassen for glucose ($C_6H_{12}O_6$) er 180 g/mol og N_A er Avogadrokonstanten. Marker hvilket ét af følgende udsagn, der er forkert?

- (a) En vandig 0,5 M opløsning af glucose fremstilles ved at opløse 90 g glucose pr. 1000 mL opløsning. ☐
- (b) 1,00 mmol glucose har massen 180 mg. ☐
- (c) 0,0100 mol glucose indeholder $0,0100 \times 24 \times N_A$ atomer. ☐
- (d) 90,0 g glucose indeholder $3 \times N_A$ atomer carbon. ☐
- (e) 100 mL af en 0,10 M opløsning indeholder 18 g glucose. ☐

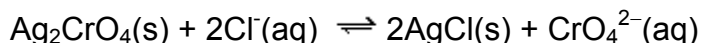
OPGAVE 2 (5 point)

Hvis densiteten af et flydende stof B er ρ (i g/cm³), M er molarmassen af B (g/mol) og N_A er Avogadrokonstanten, så er antallet af molekyler af B i 1 L af det pågældende stof:

- (a) $(1000 \times \rho) / (M \times N_A)$ ☐
- (b) $(1000 \times \rho \times N_A) / M$ ☐
- (c) $(N_A \times \rho) / (M \times 1000)$ ☐
- (d) $(N_A \times \rho \times M) / 1000$ ☐

OPGAVE 3 (5 point)

Ligevægtskonstanten for følgende reaktion:



kan beregnes ud fra følgende forhold mellem opløselighedsprodukterne:

- (a) $K = K_{o(Ag_2CrO_4)} / K_{o(AgCl)}^2$ ☐
- (b) $K = K_{o(Ag_2CrO_4)} \cdot K_{o(AgCl)}^2$ ☐
- (c) $K = K_{o(AgCl)} / K_{o(Ag_2CrO_4)}$ ☐
- (d) $K = K_{o(AgCl)}^2 / K_{o(Ag_2CrO_4)}$ ☐
- (e) $K = K_{o(Ag_2CrO_4)} / K_{o(AgCl)}$ ☐

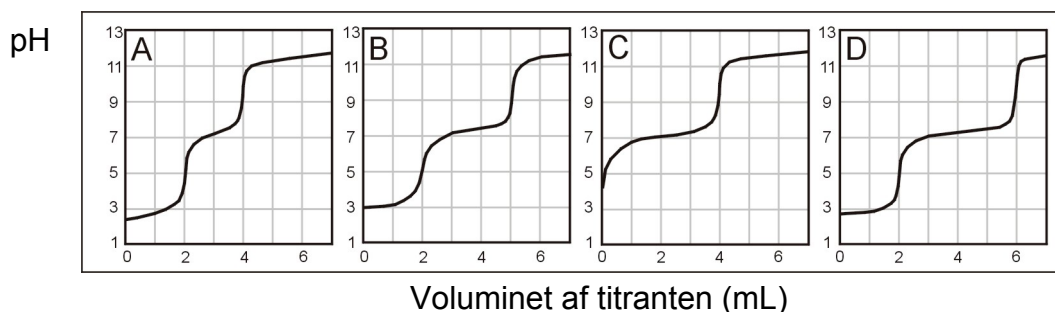
OPGAVE 4 (5 point)

Hvor mange mL 1,00 M NaOH skal tilføres til 100,0 mL 0,100 M H_3PO_4 -opløsning for at få en phosphat-pufferopløsning med pH omkring 7,2? (pK værdierne for H_3PO_4 er $pK_1 = 2,1$, $pK_2 = 7,2$, $pK_3 = 12,0$)

- (a) 5,0 mL ☐ (c) 15,0 mL ☐
- (b) 10,0 mL ☐ (d) 20,0 mL ☐

OPGAVE 5 (5 point)

Opløsninger indeholdende H_3PO_4 og/eller NaH_2PO_4 titreres med en opløsning af en stærk base med samme koncentration. Tilordn de forskellige opløsninger til en af nedenstående titrerkurver (pH vs. voluminet af titranten) vist på figuren. (For H_3PO_4 er: $pK_1 = 2,1$, $pK_2 = 7,2$, $pK_3 = 12,0$)



(a) Opløsningen indeholder kun H_3PO_4 .

Kurve A (), Kurve B (), Kurve C (), Kurve D ()

(b) Opløsningen indeholder både H_3PO_4 og NaH_2PO_4 i stofmængdeforholdet 2:1.

Kurve A (), Kurve B (), Kurve C (), Kurve D ()

(c) Opløsningen indeholder både H_3PO_4 og NaH_2PO_4 i stofmængdeforholdet 1:1.

Kurve A (), Kurve B (), Kurve C (), Kurve D ()

OPGAVE 6 (5 point)

Et raketbrændstof indeholder en blanding af N,N -dimethylhydrazin $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ og N_2O_4 (begge på flydende form). Stofmængdeforholdet af blandingen er indrettet således, at kun produkterne N_2 , CO_2 og H_2O dannes (alle på gasform under reaktionsbetingelserne). Hvor mange mol gas dannes ud fra 1 mol $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$?

- (a) 8 ☐
- (b) 9 ☐
- (c) 10 ☐
- (d) 11 ☐
- (e) 12 ☐

OPGAVE 7 (5 point)

10,0 mL 0,50 M HCl-opløsning og 10,0 mL 0,50 M NaOH-opløsning, begge med samme temperatur, blandes i et kalorimeter. Der måles en temperaturstigning på ΔT . Hvilken temperaturstigning vil forventes, hvis der bruges 5,0 mL 0,50 M NaOH i stedet for 10,0 mL. Det antages, at vi ikke har varmetab til omgivelserne, og at begge opløsninger har samme specifikke varmekapacitet.

- (a) $(1/2) \times \Delta T$ ☐ (c) $(3/4) \times \Delta T$ ☐
- (b) $(2/3) \times \Delta T$ ☐ (d) ΔT ☐

OPGAVE 8 (5 point)

Hvilken af følgende syrer er stærkest?

- (a) perchlorsyre, HClO_4 ☐
- (b) chlorsyre, HClO_3 ☐
- (c) chlorsyring, HClO_2 ☐
- (d) hypochlorsyring, HClO ☐
- (e) De er alle lige stærke, fordi de indeholder chlor. ☐

OPGAVE 9 (5 point)

Hvilket af følgende grundstoffer har den største ioniseringsenergi for den tredje yderste elektron?

- (a) B ☐
- (b) C ☐
- (c) N ☐
- (d) Mg ☐
- (e) Al ☐

OPGAVE 10 (5 point)

Hvilket grundstof fra anden periode har de første seks ioniseringsenergier (IE i elektronvolt, eV) anført i tabellen?

IE ₁	IE ₂	IE ₃	IE ₄	IE ₅	IE ₆
11	24	48	64	392	490

- (a) B ☐
- (b) C ☐
- (c) N ☐
- (d) O ☐
- (e) F ☐

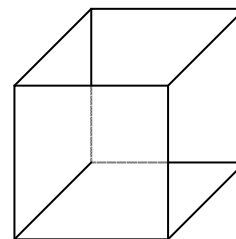
OPGAVE 11 (5 point)Under bestemte koncentrations- og temperaturforhold reagerer HNO_3 med Zn, og der dannes NO_2 and NO i stofmængdeforholdet 1:3. Hvor mange mol HNO_3 forbruges ved reaktion af 1 mol af Zn?

- (a) 2.2 ☐
- (b) 2.4 ☐
- (c) 2.6 ☐
- (d) 2.8 ☐
- (e) 3.0 ☐
- (f) 3.2 ☐

STØRRE OPGAVER**OPGAVE 12**

Metallisk sølv eksisterer som flade-centreret kubisk (face-centered cubic, fcc) pakket fast stof.

(a) Tegn en fcc enhedscelle. (10 point)



(b) Hvor mange atomer er der i en fcc enhedscelle? (10 point)

(c) Sølv's densitet er bestemt til $10,5 \text{ g/cm}^3$. Hvad er sidelængden i en enhedscelle? (10 point)

(d) Hvad er radius for sølvatomerne i krystallen? (10 point)

OPGAVE 13**Octaederiske komplekser**

De dobbeltladede metalioner fra første række af overgangsmetallerne (Sc, Ti, ..., Cu) har elektronkonfiguration (d^1 , d^2 , d^3 , d^4 , d^5 , ..., d^9) i yderste skal. De danner hovedsagelig komplekser med den generelle formel ML_6^{2+} , hvor M er metalionen og L er liganden. Afhængig af liganderne splittes de 5 d-orbitaler energimæssigt op i enten en weak-field (high-spin) eller strong-field (low-spin) situation.

a) Anfør nedenfor, hvordan elektronerne fordeler sig i de 5 d-orbitaler i henholdsvis high-spin og low-spin situationen. De to første er vist som eksempel. (Brug Pauli-princippet og Hund's regel) (10 point)

De 5 d-orbitaler									
Antal d-elektroner	1	2	3	4	5	6	7	8	9
High-spin (weak-field)									

De 5 d-orbitaler									
Antal d-elektroner	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Low-spin (strong-field)									

b) Marker med ①, hvilken af de angivne elektronstrukturer der svarer til konfigurationen: $t_g^6 e_g^1$.

Marker med ②, hvilken af de angivne elektronstrukturer der svarer til konfigurationen: $t_g^5 e_g^2$. (10 point)

OPGAVE 14

Reaktionskinetik

Den syrekatalyserede reaktion $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{HI}$ er af første orden med hensyn til hydrogenioner. Ved konstant aktuel hydrogenionkoncentration, måler man tiden der går til at formindske koncentrationen af diiod med $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ for forskellige startkoncentrationer (initial koncentrationer) af reaktanterne.

a) Ud fra informationerne givet i tabellen, skal alle de blanke felter udfyldes. (10 point)

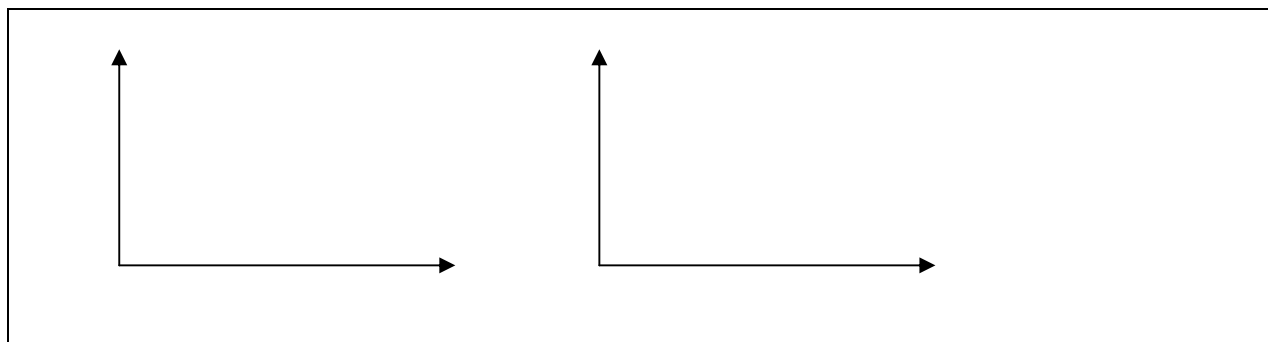
$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$	$[\text{I}_2]$	Tid
$(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	(min)
0,25	0,050	7,2
0,50	0,050	3,6
1,00	0,050	1,8

0,50	0,100	3,6
0,25	0,100	
1,50		
		0,36

- b) Opskriv hastighedsudtrykket og beregn den observerede hastighedskonstant: (10 point)

- c) Beregn hvor lang tid, der går inden 75 % af CH_3COCH_3 har reageret (overskud af I_2): (10 point)

- d) Tegn to grafer, der viser den initiale reaktionshastighed som funktion af henholdsvis $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ og $[\text{I}_2]$. Koncentrationen af andre reaktanter holdes konstant. (10 point)



- e) Beregn aktiveringsenergien for reaktionen når det oplyses at reaktionshastigheden fordobles når temperaturen øges fra 298 K med 10 K. (10 point)

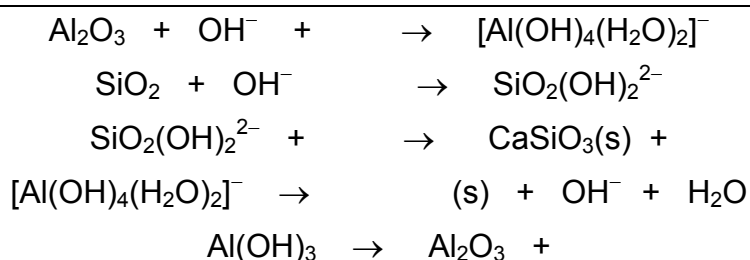
OPGAVE 15

Aluminium

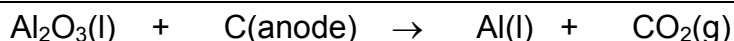
En af de største fabrikker i Grækenland ligger tæt ved Delphi og producerer *alumina* (Al_2O_3) og metallisk aluminium ud fra mineralet bauxit, der brydes fra bjerget Parnassus. Bauxit er en blandet forbindelse – $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ hvor $0 < x < 1$.

Produktion af Al går gennem en tottrinsproces:

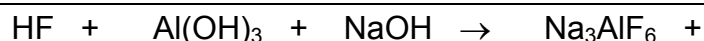
a) Bayer proces: Ekstraktion, oprensning og dehydrering af bauxit (typisk indhold i bauxit er 40-60 % Al_2O_3 , 12-30 % H_2O , 1-15 % SiO_2 , 7-30 % Fe_2O_3 , 3-4 % TiO_2 , 0,05-0,2% F, P_2O_5 , V_2O_5 m.fl.). En delproces er opløsning i vandig NaOH og separation fra uopløselige urenheder og endelig udfældning af aluminiumhydroxid og opvarmning til 1200°K . Afstem nedenstående reaktionsskemaer: (10 point)



b) Hérault-Hall proces: Elektrolyse af rent alumina opløst i smeltet kryolit (Na_3AlF_6). Elektrolytten har typisk følgende sammensætning: 80-85% Na_3AlF_6 , 5-7% CaF_2 , 5-7% AlF_3 , 2-8% Al_2O_3 . Elektrolysen udføres ved 940°C og konstant tryk på 1 atm i en carbonbeklædt stålcelle (katode) med carbon-anode. Afstem hovedreaktionen for elektrolysen: (10 point)



Da kryolit er et relativt sjældent mineral, fremstilles det ud fra følgende reaktion. Afstem nedenstående reaktion:



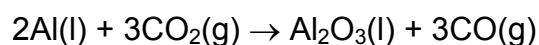
Under elektrolysen sker der flere parallelle reaktioner, som nedbryder grafit (carbon) anoderne eller sænker udbyttet.

c) Ud fra de termodynamiske data i tabellen skal du beregne ΔH^θ , ΔS^θ (som antages at være temperaturuafhængige) og ΔG^θ ved 940°C for reaktionen: (10 point)



	Al(s)	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	C (graphite)	CO(g)	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
H^θ (kJ·mol ⁻¹)	0	-1676	0	-111	-394	
S^θ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	28	51	6	198	214	205
ΔH_{smelte} (kJ·mol ⁻¹)	11	109				

d) Anvend data i ovenstående tabel til at beregne ΔH^θ and ΔG^θ for nedenstående reaktion ved samme temperatur som ovenfor: (10 point)



hvor $\Delta S^\theta = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Vis dine beregninger)

e) Rent aluminum er et sølvhvidt metal med flade-centreret kubisk (face-centered cubic, fcc) krystalstruktur. Aluminium går let i opløsning i varm, koncentreret saltsyre og danner kationen $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ og i opløsning i stærk base ved stuetemperatur, hvor der dannes tetrahydroxyaluminat, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (aq). I begge tilfælde frigøres H_2 . AlF_3 dannes ved at reagere Al_2O_3 med HF gas ved 700°C , mens de andre halogenider, AlX_3 , dannes ved den exoterme reaktion mellem Al og det korresponderende dihalogen. Opskriv og afstem alle fire (4) kemiske reaktioner. (10 point)

OPGAVE 16**Identifikation af ester**

2,81 g af en optisk aktiv diester, **A**, som kun indeholder C, H og O forsæbes med 30,00 mL 1,00 M NaOH opløsning.

Efter forsæbningen kræver det 6,00 mL 1,00 M HCl at neutralisere den overskydende NaOH.

Produkterne fra forsæbningen er en optisk inaktiv dicarboxylsyre, **B**, methanol (CH₃OH) og en optisk aktiv alkohol, **C**.

Alkohol **C**, som er optisk aktiv, indeholder en benzenring (phenylgruppe).

Dicarboxylsyren, **B**, indeholder en dobbeltbinding.

a) Bestem molarmassen af stof **A**. (10 point)

$M_A =$

b) Tegn strukturformlerne for **A**, **B**, og **C** uden at angive stereokemien. (10 point)

A	B	C

c) Tegn de mulige stereokemiske strukturer for **C**. (Brug fede og stiplede bindinger). (10 point)

Mulige stereokemiske formler for C

Du skal kun regne en af opgaverne 17 og 18 (vælg selv)**OPGAVE 17****Spektroskopi**

Et organisk stof, **A**, er opbygget som vist på figuren til højre.

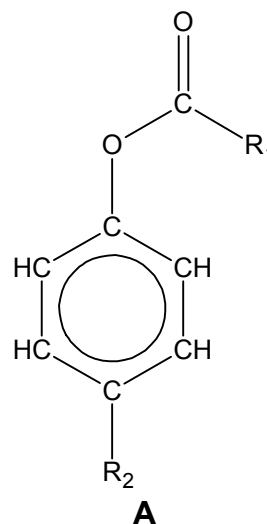
R_1 og R_2 er alkylgrupper.

Ved en elementaranalyse viser det sig, at **A** har følgende sammensætning:

C: 74,13 %

H: 7,92 %

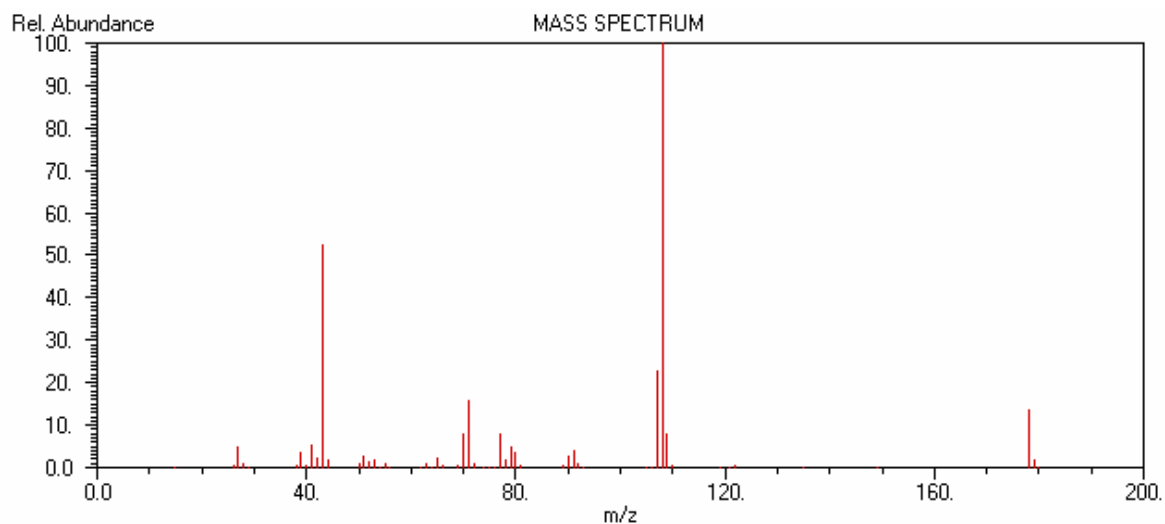
O: 17,95 %



a) Bestem den empiriske formel for **A**. (10 point)

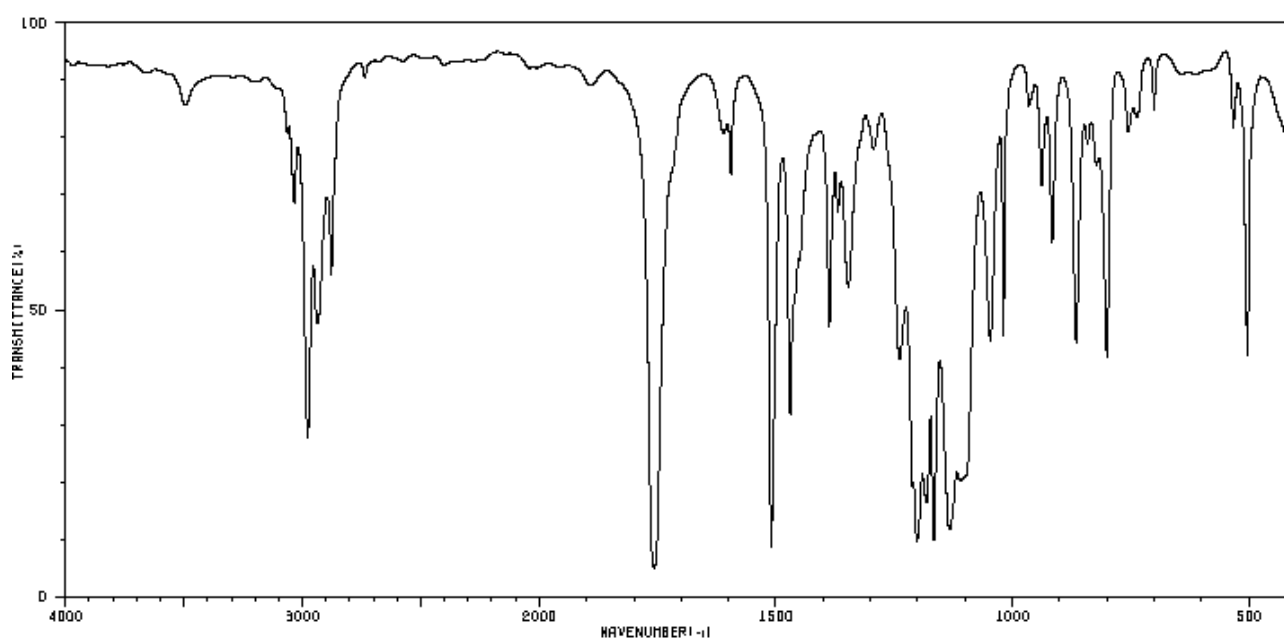
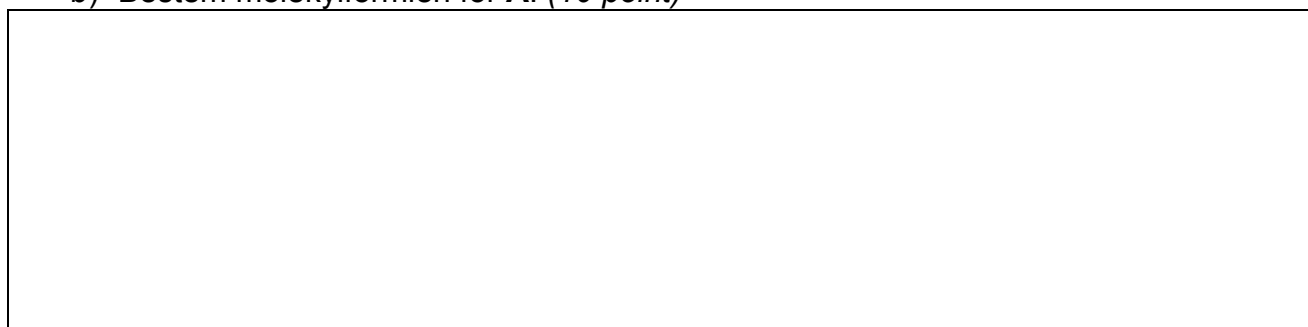
Man ønsker nu at fastslå den nøjagtige struktur for **A**, og dette gøres ved en række spektroskopiske analyser.

Nedenfor er vist et massespektrum, et IR-spektrum og et ^1H NMR-spektrum for **A**.



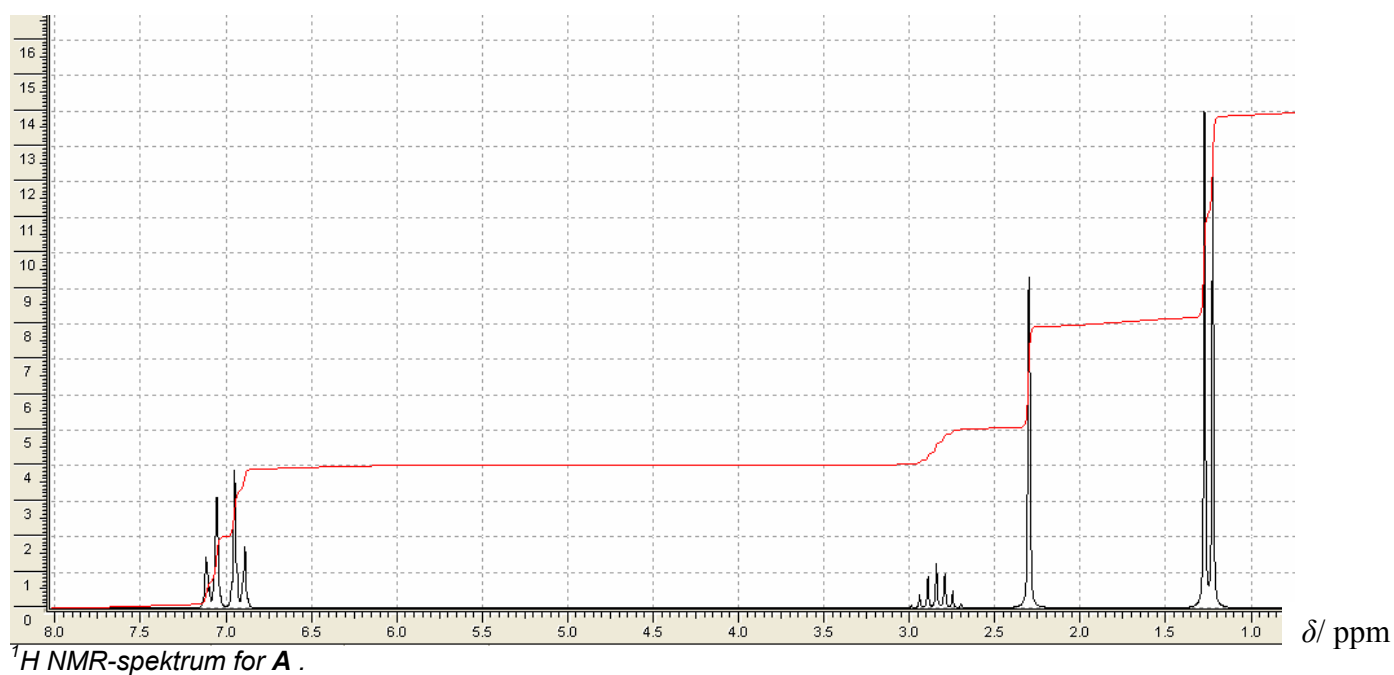
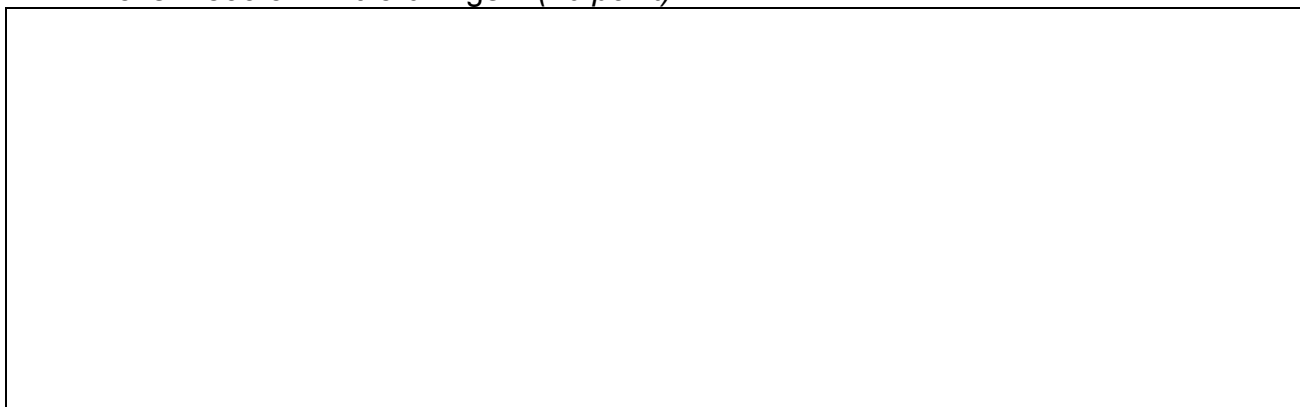
Massespektrum for **A**.

b) Bestem molekylformlen for **A**. (10 point)

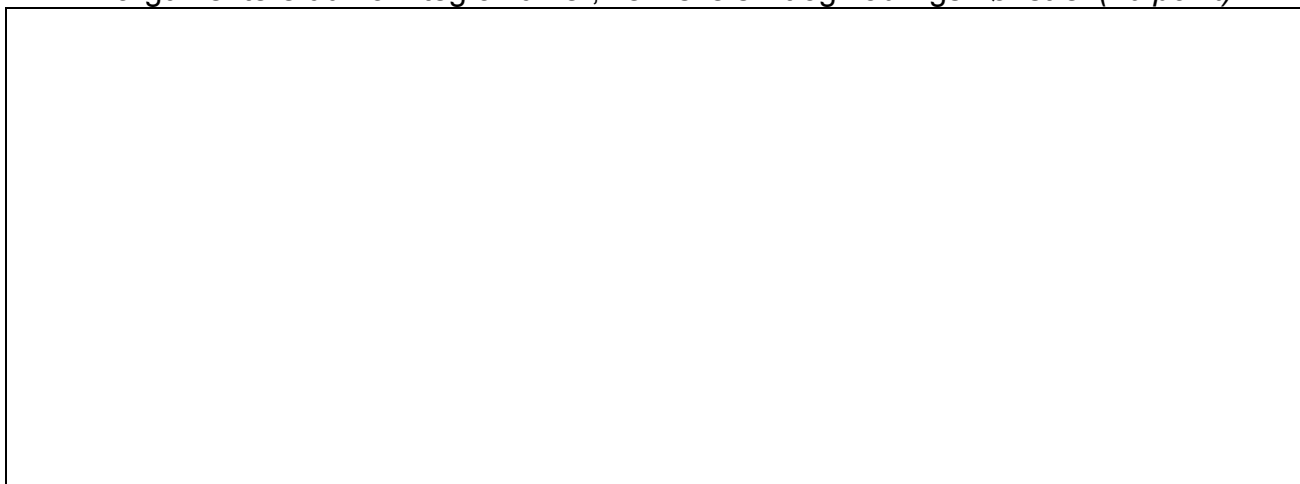


IR-spektrum for **A**.

- c) Redegør for IR-spektret for **A**. Inddrag bølgetal og intensiteter for absorptionsbånd over 1500 cm^{-1} i tilordningen. (10 point)



- d) Bestem strukturen for **A**, og angiv det systematiske navn for stoffet. Du skal argumentere ud fra integralkurver, kemiske skift og koblingsmønstre. (10 point)



OPGAVE 18

Elektrokemi - koncentrationselement

Et element består af to halvceller **A** og **B**.

Halvcelle **A**: En sølvstang dyppet ned i 20,00 mL 0,100 M NaI

Halvcelle **B**: En sølvstang dyppet ned i 20,00 mL 0,100 M AgNO₃

Begge halvceller viser sig at indeholde Ag⁺-ioner, og vi vil derfor i denne opgave betragte elementet som et koncentrationselement.

En måling af spændingsforskellen viser $U = 0,823 \text{ V}$

a) Beregn [Ag⁺] i **A**. (10 point)

Til **A** sættes 10,00 mL 0,100 M AgNO₃

Man kan regne med at halvdelen af alle iodid-ionerne er fældet ud som AgI.

Spændingsforskellen måles på ny, denne gang er den 0,805 V

b) Beregn den nye [Ag⁺]. (10 point)

c) Beregn en værdi for opløselighedsproduktet af AgI. (10 point)

Nu sættes der 20,00 mL 2,000 M NH₃ til **B** og [Ag⁺] bestemmes til $3,1 \cdot 10^{-9} \text{ M}$.

d) Opskriv reaktionsskemaet for dannelsen af sølvdiammin, (Ag(NH₃)₂⁺), og beregn en værdi for kompleksitetskonstanten for sølvdiammin. (10 point)