

**Norsk finale
for uttak til den**



**40. internasjonale kjemiolympiaden
i Budapest, Ungarn, 12.-21. juli 2008**



**40th International
Chemistry Olympiad**
2008 Budapest, Hungary

Fredag 14. mars 2008

Tid: 180 minutter

Hjelpemidler: Lommeregner og Tabeller i kjemi

Maksimal poengsum: 100 poeng

Oppgavesettet er på 10 sider medregnet forsiden og har 8 oppgaver

Besvarelsen føres på egne ark. Du kan beholde oppgaveheftet.

Oppgave 1 (12 poeng)

1) Betrakt følgende serie av likevekter for oppløsning av karbondioksid i vann:

- (1) $\text{CO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{aq})$
- (2) $\text{CO}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{HCO}_3^- (\text{aq})$
- (3) $\text{HCO}_3^- (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$

Videre er K_{sp} for $\text{PbCO}_3 < 10^{-10} \text{ M}^2$. Hvilken påstand er ikke korrekt ?

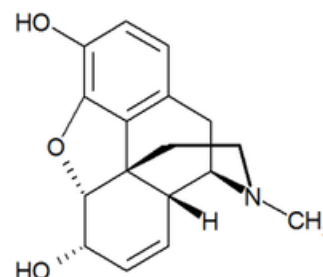
- A) Tilsetting av litt lut fører til at mer CO_2 -gass løses i vannet
- B) Tilsetting av litt $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (\text{s})$ fører til at mindre CO_2 -gass løses i vannet
- C) Tilsetting av litt eddiksyre fører til at mindre CO_2 -gass løses i vannet
- D) Tilsetting av litt $\text{NaCl} (\text{s})$ påvirker i liten grad løseligheten av CO_2 -gassen

2) Oksidasjonstallet til kobolt i komplekset $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ er

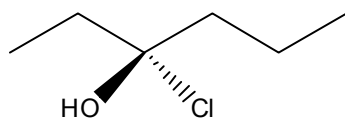
- A) 2
- B) 3
- C) 5
- D) 6

3) Hvor mange kirale karbonatomer er det i morfin ?

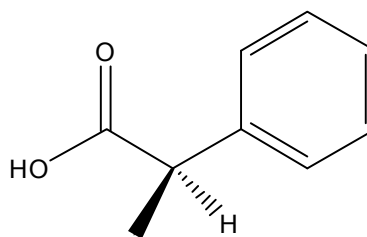
- A) 5
- B) 6
- C) 7
- D) 8



4) Hva er riktig konfigurasjon på følgende molekyler?



A

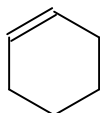


B

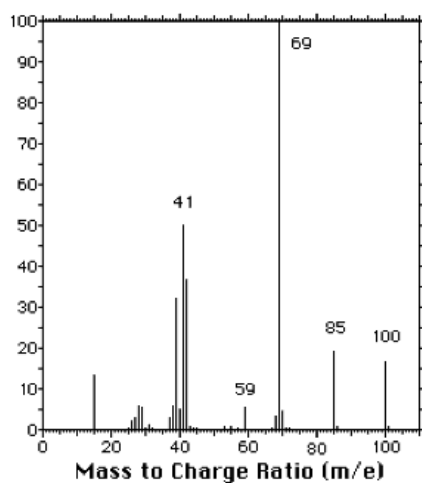
- A) **A** = R og **B** = R
- B) **A** = R og **B** = S
- C) **A** = S og **B** = R
- D) **A** = S og **B** = S

- 5) Ved reaksjon med ozon etterfulgt av Zn^{2+} i surt miljø (ozonolyse) spaltes et alken i dobbeltbindingen og hver del oksideres. Hvilket av disse alkenene gir både et aldehyd og et keton ved ozonolyse?

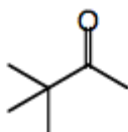
- A) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
 B) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$
 C) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
 D)



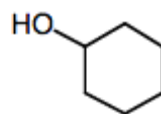
- 6) Hvilken av de 4 forbindelsen A-D vil kunne gi følgende massespekter med fragmenter med m/z verdier på 41, 59, 69 og 85 (M^+ toppen er 100)



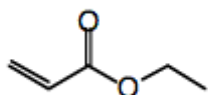
A)



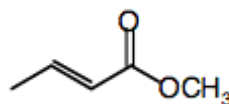
B)



C)



D)



Oppgave 2 (15 poeng)

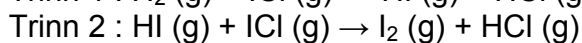
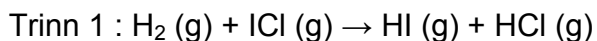
Radioaktiv nedbryting følger første-ordens kinetikk. Radioaktiv stråling måles ofte i enheten disintegrasjoner per **sekund / minutt** (= antall atomkjerner som henfaller per **sekund / minutt**). Enhetene forkortes henholdsvis **dps** og **dpm**. Halveringstiden til isotopen karbon-14 er 5715 år.

- a) En trebit fra et kinesisk tempel har en ^{14}C aktivitet på 24,9 dpm, mens en fersk kontrollbit med alder 0 år har en tilsvarende aktivitet på 32,5 dpm. Hvor gammel er trebiten?
- b) Kullbiter funnet i bålrester i Stonehenge i Sør-England ble brent i overskudd O_2 og den resulterende CO_2 -gassen ble ledet gjennom en løsning med kalsiumhydroksid under dannelse av kalsiumkarbonat. Alt dannet CaCO_3 ble filtrert fra og tørket. En 788 mg prøve av dette bunfallet hadde en radioaktivitet målt til 0,015 dps som skyldes nedbryting av karbon-14. Til sammenligning vil alle levende organismer (alder 0 år) ha en aktivitet på 0,255 dps per gram karbon. Hvor gammel var denne kullprøven?

I gassfase dekomponerer SO_2Cl_2 (g) til svoveldioksid og klorgass. Reaksjonen er første orden med hensyn på reaktanten. Ved temperaturen 600K er halveringstiden for denne prosessen $2,3 \cdot 10^5$ sekunder. Ved 593K er hastighetskonstanten $k = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

- c) Skriv balansert reaksjonslikning for dekomponering av sulfurylklorid.
- d) Hva er hastighetskonstanten for dekomponering av sulfurylklorid ved 600K?
- e) Hva er halveringstiden ved 593K?

Følgende mekanisme er foreslått:



- f) Skriv balansert likning for totalreaksjonen.
- g) Hva vil hastighetsloven for totalreaksjonen være dersom trinn 1 er langsomt og dermed hastighetsbestemmende, mens 2 er en rask likevekt. [Hastighetsloven skal uttrykkes i bare reaktanter og/eller produkter].

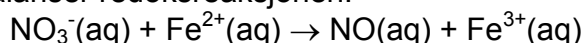
Oppgave 3 (15 poeng)

Myoglobin er proteinet som lagrer oksygen i kroppen, men nylig har det blitt foreslått at proteinet også kan produsere NO i kroppen under spesielle betingelser. NO molekylet er et biologisk viktig molekyl som brukes til å sende signaler i kroppen (Nobelprisen i medisin 1998):

- Tegn Lewisstrukturen til NO, og angi med bakgrunn i hybridiseringsmodellen hvilke bindinger (orbital-overlapp) som bindingen mellom N og O består av.
- Nitroglyserin brukes ved hjerteinfarkt, og fungerer som en NO donor i kroppen. Angi elektronpargeometrien, strukturen og hybridiseringen rundt hvert av atomene N-O-C som markert i Lewisstrukturen av nitroglyserin.

Myoglobin er et metallprotein, og det er jernatomet i proteinet som blir oksidert når nitrat reduseres til NO.

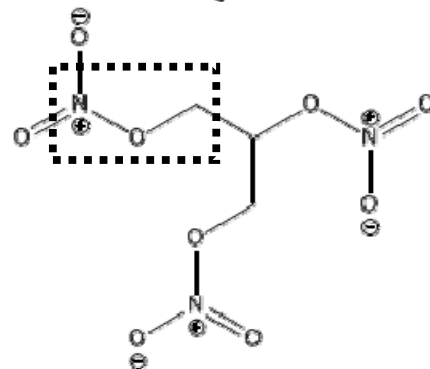
- Balanser redoksreaksjonen:



- Angi den romlige strukturen til nitrat.
- Angi elektronfordelingen (elektronkonfigurasjonen) til Fe og Fe^{2+} på orbitalnivå.

Cyanid kan binde seg til jernatomet i myoglobin. Cyanidforgiftning er at cyanid på tilsvarende måte binder seg til jernatomet i et annet protein og hindrer dets funksjon som igjen fører til at energiproduksjonen i kroppen stopper opp.

- Beregn forholdet mellom $[\text{HCN}]$ og $[\text{CN}^-]$ i en løsning med pH 7.4 som tilsvarer pH verdien i blod.
- Du titrerer 0,10 L 0,10 M blåsyreløsning (HCN) mot 0,050 M NaOH-løsning. Angi pH-verdien ved halvtitreringspunktet, og hva slags løsning du har ved dette punktet.
- Du har en 0,10 M blåsyreløsning med pH 7.4, og tilsetter sølvioner. Beskriv kvalitativt hvordan pH vil endre seg. $[K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) = 2,2 \cdot 10^{-16}]$.



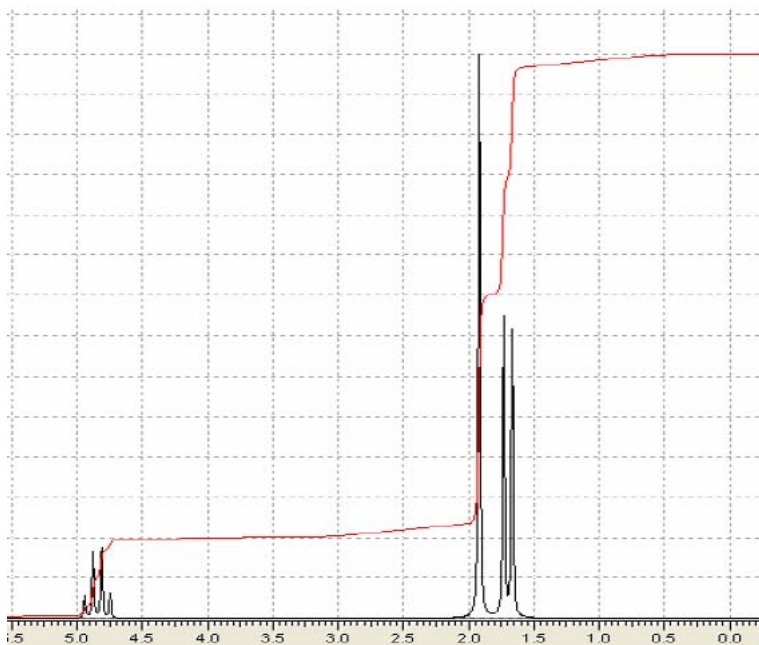
Nitroglyserin

Oppgave 4 (10 poeng)

En forbindelse **A** inneholder 45,3% C og 6,60% H samt et halogen og oksygen. MS-spektret har to topper som tilsvarer molekylionet M^+ med masseverdi 106 og 108 i forholdet 3:1. **A** gir et rødbrunt bunnfall ved tilsetning av en løsning av 2,4-dinitrofenylhydrazin (2,4-D).

- Gi en forklaring på de to toppene i MS-spektret, og bestem hvilket halogen som inngår i forbindelsen.
- Bestem empirisk formel for **A**.

Nedenfor ses ^1H NMR-spektret for forbindelsen **A**.



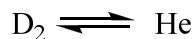
- Bestem strukturformelen for **A**.

Forbindelse **A** tilsettes en løsning av natriumhydroksid og det dannes to nye forbindelser **B** og **C**, hvor **B** dannes ved eliminasjon og **C** ved substitution.

- Skriv strukturformler for **B** og **C**.

Oppgave 5 (15 poeng)

Betrakt "reaksjonen"



som finner sted i Solens indre. Denne prosessen er et eksempel på *fusjon*.
Massene til deuteriumatomet og heliumatomet er

$$m_{\text{D}} = 2,0135532 \, u \qquad m_{\text{He}} = 4,0026022 \, u \qquad , \text{ der } u = 1,665402 \cdot 10^{-27} \, \text{kg}$$

Anta at mesteparten av den kinetiske energien heliumatomet får som følge av reaksjonen avgis til omgivelsene som varme, slik at temperaturen i systemet før og etter reaksjon er konstant.

a) Hva er forandringen i indre energi, ΔU , i denne reaksjonen? Gi svaret ditt i kJ/mol og med korrekt fortegn. Fordi både deuterium og helium har svært svake intermolekylære/-atomære interaksjoner, kan du se bort fra disse. Du kan få bruk for Einsteins berømte formel $E = mc^2$.

b) Hva blir entalpiforandringen i reaksjonen? Husk at $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$. Du kan behandle alle komponentene i likevekten som idealgasser. Oppgi svaret ditt i kJ/mol.

c) Entropien til en idealgass kan beregnes ved hjelp av Sackur-Tetrodes ligning

$$S = NkT \ln \left(\frac{V}{N\Lambda^3} \right) + \frac{5}{2} NkT$$

der $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$ (h er Plancks konstant og k er Boltzmanns konstant)

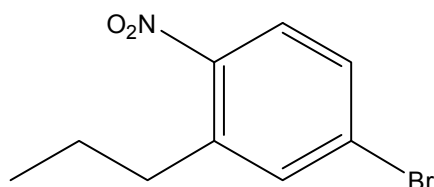
Hva er entropiforandringen i *systemet* i reaksjonen over ved 25°C? Gi svaret ditt i kJ/mol.

d) Er reaksjonen over spontan ved 25°C? Begrunn svaret.

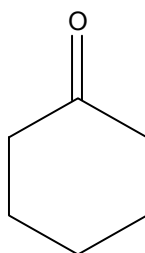
e) I praksis finner ikke denne reaksjonen sted ved romtemperatur. Hvordan forklarer en dette?

Oppgave 6 (10 poeng)

A. Hvordan vil du syntetisere følgende forbindelse fra benzen ved hjelp av elektrofil aromatisk substitusjon?

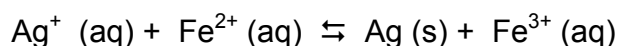


B. Hva er mulige produkter hvis følgende forbindelse behandles med base? Vis både aldolprodukter og aldolkondensasjonsprodukter. Tenk på om det kan være flere enn en mulighet.



Oppgave 7 (8 poeng)

500ml med 0,02 M Ag_2SO_4 blandes med 500ml 0,02M FeSO_4 ved 25,0 °C. Følgende likevekt innstiller seg:



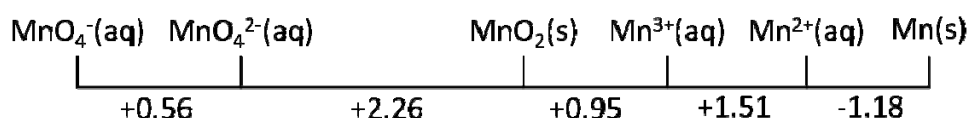
Sølv som dannes filtreres fra, vaskes, tørkes og veies. Massen er 0,0645 g.

Beregn ΔG° for reaksjonen på bakgrunn av disse opplysningene.

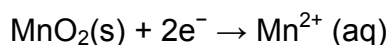
Oppgave 8 (15 poeng)

Mangan opptrer i en rekke oksidasjonstrinn. Latimerdiagrammet til mangan i surt miljø er gitt under der tallene står for reduksjonspotensialet for de forskjellige overgangene.

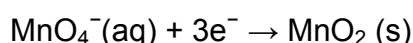
1 M H⁺



- Skriv ned oksidasjonstallet til Mn i de seks forskjellige formene.
- Beregn reduksjonspotensialet for halvreaksjonen:



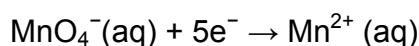
- Beregn reduksjonspotensialet for halvreaksjonen:



- Bruk de verdiene du nå har funnet og vis om noen av forbindelsene MnO₄²⁻, Mn²⁺ eller Mn³⁺ disproporsjonerer i surt miljø.

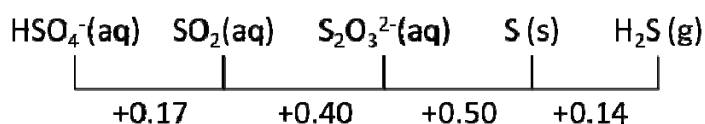
Permanganationet MnO₄⁻ er et kraftig oksidasjonsmiddel som ofte ender opp som Mn²⁺ i surt miljø.

- Beregn reduksjonspotensialet for

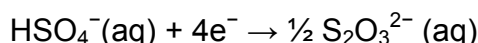


Permanganationet reagerer villig med natrium tiosulfat (Na₂S₂O₃) hvor sluttproduktet er sulfationer. Latimerdiagrammet til svovel for surt miljø er gitt:

1 M H⁺



- Beregn reduksjonspotensialet for halvreaksjonen:



- Skriv en balansert reaksjonsligning for en reaksjon mellom permanganationet og tiosulfationet i surt miljø.

Tabellverdier og formler

Konstanter

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

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

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

Nernst likning

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{alternativt}$$

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

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)

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

Utvalgte omtrentlige ^1H -frekvensområder i NMR :

Metylgrupper	$-\text{R}-\text{CH}_3$	0,8 – 1,2 ppm
Metyलगруpper	$-\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}-$	1,0 – 1,5 ppm
Methingrunder	$-\text{R}-\text{C}(\text{R})\text{H}-\text{R}-$	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 :

1. ordens reaksjon $\ln [A] (t) = \ln [A]_0 - k t$
2. ordens reaksjon $1 / [A] (t) = 1 / [A]_0 + k t$

Halveringstider :

1. ordens reaksjon $t_{1/2} = \ln 2 / k$
2. ordens reaksjon $t_{1/2} = 1 / (k [A]_0)$