

Finalerunde – Kjemiolympiaden 2001

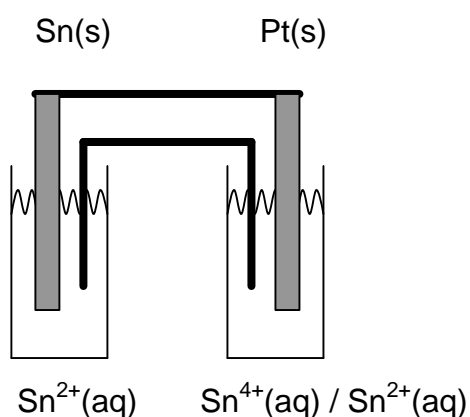
Blindern 23. mars 2001

Kl. 09.00-12.00

Oppgavesettet består av 7 sider inkludert formel- og tabellark.

Oppgave 1 (10%)

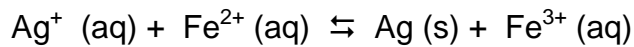
Vi har en galvanisk celle (et batteri) som vist på figuren. Den ene elektroden (halvcellen) er en tinnplate som står i en løsning med Sn^{2+} -ioner. Den andre elektroden er en platinaplate som står i en løsning med Sn^{4+} - og Sn^{2+} -ioner. De to halvcellene er også forbundet med en saltbro.



- Lag en enkel skisse av cellen som viser polaritet og hvilken vei elektroner og ioner vandrer ved standardbetingelser. Skriv hvilken delreaksjon som skjer i hver halvcelle, samt balansert total cellereaksjon.
- Beregn standard cellepotensial (cellespenning) for batteriet. Beregn også endringen i standard fri energi (ΔG°) og likevektskonstanten for cellereaksjonen.
- Ved endring av konsentrasjonene, forandres cellepotensialet. Beregn cellepotensialet forutsatt at:
 - i halvcellen med Sn^{4+} - og Sn^{2+} -ioner er ionekonsentrasjonene 0,01 M, i halvcellen med Sn^{2+} -ioner og tinnplate er ionekonsentrasjonen $1 \cdot 10^{-5}$ M.
 - vi har samme halvceller som under i), men til halvcellen med Sn^{2+} -ioner og tinnplate er det tilsatt NaOH slik at pH er øket til 14.

Oppgave 2 (5%)

0,01 mol av henholdsvis Ag_2SO_4 og FeSO_4 blandes i 1 dm^3 vann ved $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Følgende likevekt innstiller seg:



Sølvet som dannes filtreres fra, vaskes, tørkes og veies. Massen er $0,0645 \text{ g}$. Beregn ΔG° for reaksjonen på bakgrunn av disse opplysningene.

Oppgave 3 (13%)

En doktorgradsstudent har mottatt fra en samarbeidspartner en postsending med alle 6 isomere former av forbindelsen C_4H_8 .

- a) Tegn alle isomere av forbindelsen C_4H_8 og gi samtidig det systematiske navnet på hvert molekyl.

Dessverre har merkelappene på hver gassbeholder (alle 6 forbindelsene er gasser ved romtemperatur) løsnet. Studenten utfører en serie forsøk i håp om å kunne identifisere de seks prøvene, som får midlertidig merking **A** – **F**. Resultater av disse prøvene viser at :

1. **A**, **B**, **C** og **D** gir rask avfarging av en Br_2 -løsning. **E** og **F** gjør det ikke.
2. **A**, **B** og **C** gir alle identisk produkt ved reaksjon med H_2 (g) over en Pd-katalysator.
3. Ved reaksjonen med Br_2 danner **B** og **C** samme konstitusjonsisomere mens **A** gir et annet produkt.
4. **E** har kun én topp i NMR-spekteret, mens **F** har tre grupper med topper hvor hver gruppe er splittet opp i minst to topper.

Ved hjelp av opplysningene i punkt 1 – 4 svar på følgende spørsmål:

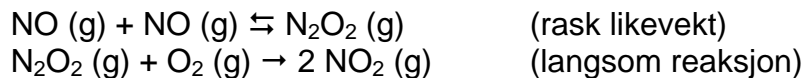
- b) Finn ut, om mulig, hvilke forbindelser **A** – **F** må være. Er det noen som man ikke kan skille ved de fire forsøkene 1 – 4 ?
- c) Skriv likninger for reaksjon mellom **A**, **B**, **C** og **D** og Br_2 -løsningen. Vis ved en (*) hvilke atomer i produktene som blir kirale.

Oppgave 4 (10%)

For reaksjonen $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ har man målt reaksjonshastigheten (r) for tre ulike startkonsentrasjoner av reaktantene :

[NO] / M	[O ₂] / M	$r / (\text{M s}^{-1})$
0.0005	0.0012	5.0×10^{-6}
0.0010	0.0012	2.0×10^{-5}
0.0010	0.0024	4.0×10^{-5}

- Hva er hastighetsuttrykket for reaksjonen ?
- Hva er reaksjonsordenen med hensyn til hver av reaktantene ?
- Beregn hastighetskonstanten.
- Vis at hastighetsuttrykket funnet i punkt a) er i samsvar med følgende reaksjonsmekanisme :



Oppgave 5 (12%)

Universet har begynt å krympe kraftig! Det har en utstrekning på $r = 4000$ km. Vi regner med at ingen partikler kan befinne seg utenfor dette sterkt begrensede universet. Universets grenser blir dermed en tredimensjonal boks for partiklene det inneholder. Dette betyr at det for alle materielle objekter eksisterer visse begrensninger når det gjelder hvilke bølgefunksjoner og energier som er tillatte. For enkelthets skyld skal vi konsentrere oss om x-retningen i et univers med én partikkel (med $L = r$) Vi kaller denne partikkelen Erwin Schrödinger.

- Skriv opp Schrödingerligningen for Erwin Schrödinger. Hva representerer de ulike symbolene ?
- Siden herr Schrödinger dessverre er innesperret i en boks, er ikke alle bølgefunksjoner som er løsning av likningen i a) tillatte. Hvorfor ikke?

Energiene som svarer til de akseptable bølgefunksjonene er gitt ved

$$E_k = E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

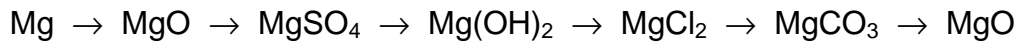
- Kan Erwin Schrödinger veie 1.00×10^{-40} kg og ha hastigheten 2.0 m/s ?

La oss tenke oss at det finnes flere parallelle krympende universer med utstrekning 4000km, alle kan betraktes som adskilte bokser. Werner Heisenberg leter etter vennen Erwin Schrödinger (som befinner seg i grunntilstanden $n=1$ i et av disse universene) med "lommelykt" i dette kosmiske kaoset av ulike universer for om mulig å redde ham. Lyset fra "lommelykta" har frekvens 1.55×10^{-7} Hz.

- Kan Erwin fange opp lyset fra lykta til Werner, og dermed bli klar over at Werner leter etter ham?

Oppgave 6 (10%)

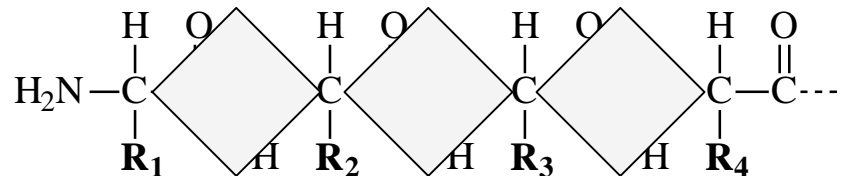
Foreslå hvilke stoffer og/eller eventuelle betingelser som kan brukes for å gjøre disse kjemiske omdanningene, og skriv reaksjonsligninger :



Oppgave 7 (10%)

Aminosyrer er proteinenes byggesteiner. Sammenhengen mellom et proteins aminosyresekvens (primærstrukturen) og molekylets tre-dimensjonale oppbygging (tertiære struktur) er et av de viktigste uløste problemer innen moderne biokjemi, og kanskje innen naturvitenskap generelt.

Alle proteiner har samme ryggrad, det er de funksjonelle gruppene i aminosyrenes sidekjeder **R** som i kombinasjon gir molekylene ulike funksjoner :



- a) Hver amidgruppe i polypeptid-ryggraden, inkludert de to flankerende C^α -atomer, er plane grupper. Hvorfor ?

Ved hvert C^α -atom møtes to slike plane grupper (se figuren over). De to planene kan ikke ha en vilkårlig orientering i forhold til hverandre.

- b) Hva er det som begrenser planenes orientering ?

Planenes orientering beskrives ved hjelp av to vinkler ϕ og ψ for hver aminosyre, og det er to kombinasjoner av ϕ og ψ som dominerer i proteiner, kalt α -konformasjon og β -konformasjon. I utgangspunktet kan hver aminosyre ha enten α - eller β -konformasjon uavhengig av naboene. I praksis finner vi ofte lengre strekk på 5-15 aminosyrer etter hverandre med samme konformasjon som danner to spesielle motiver (sekundære strukturelementer)

- c) Hva heter disse to strukturelementene og hvorfor dannes de ?

Mange proteiner fungerer som katalysatorer for kjemiske reaksjoner i organismer.

- d) Hva kalles denne klassen av proteiner ?

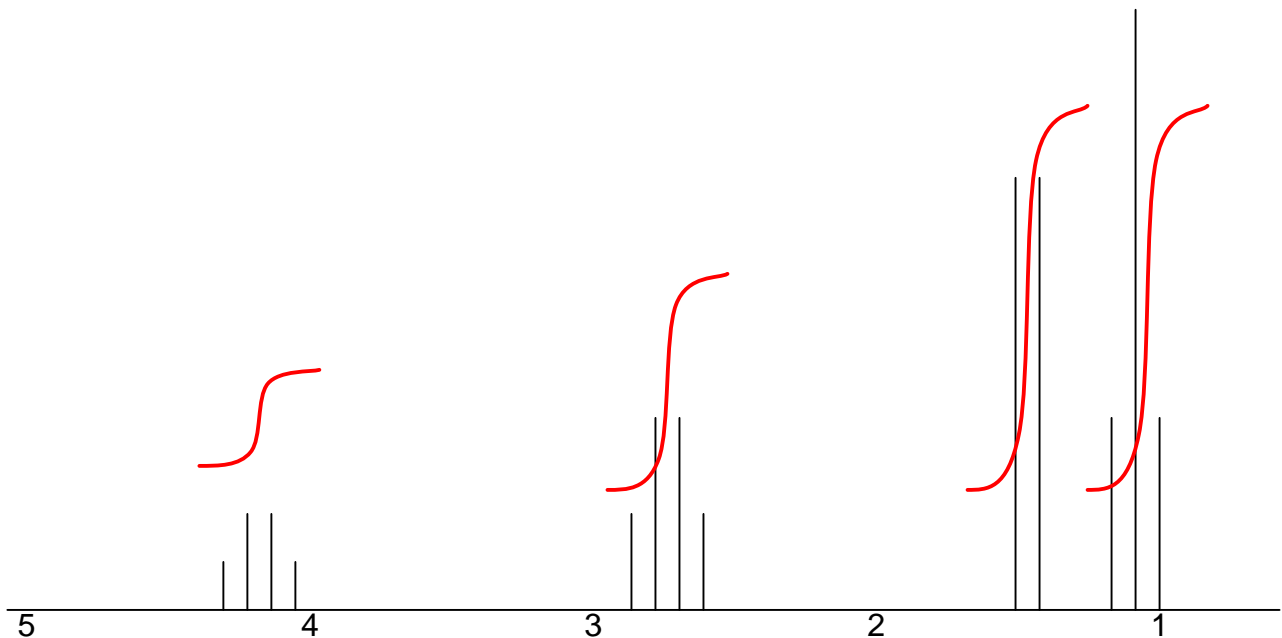
De fleste slike katalyserende proteiner er såkalte globulære (kuleformete) molekyler.

- e) Hvorfor er det viktig at molekylene danner stabile kompakte strukturer, og hvordan kan disse molekylene ha katalytiske egenskaper ?
- f) Hvor på proteinet skjer som oftest reaksjonen: i midten av proteinet, i fordybninger på overflaten eller helt ute på overflaten ?

Oppgave 8 (15%)

En forbindelse **A** ($C_5H_{10}O$) gir positiv test med 2,4-D. A reagerer med brom under dannelse av en forbindelse **B** (C_5H_9BrO) som har et NMR-spekter som vist nedenfor. Når forbindelsen **B** behandles med KOH dannes forbindelsen **C** (C_5H_8O). Denne gir ved reduksjon med natriumborhydrid en forbindelse **D**. Ved oppvarming i surt miljø avspalter **D** vann under dannelse av forbindelsen **E** (C_5H_8), som ved nærvær av katalysator kan polymerisere. To forskjellige polymere kan dannes avhengig av katalysatoren som benyttes.

- Skriv strukturen til forbindelsene **A** – **D**.
- Skisser polymerene som dannes fra **E** med to repeterende enheter.
- Tegn av og gi en tolkning av NMR-spekteret vist nedenfor. Vis hvilke grupper i molekylet som er opphav til de ulike toppene. Forklar den observerte splittingen.



Oppgave 9 (15%)

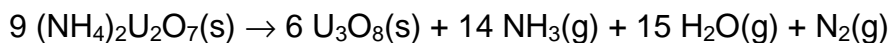
Uran står i periodesystemet i annen rekke i f-blokken. Grunnstoffet er et av actinidene. Det største oksidasjonstallet som uran kan ha er +6. Naturlig forekommende uranmalm inneholder UO_2 . Det finnes flere måter for å fremstille uran fra malmen, som kalles beklende. Ved en av disse måtene behandles UO_2 med et oksidasjonsmiddel (Fe^{3+}) for å få UO_3 .

- Skriv en balansert reaksjon for reaksjonen mellom UO_2 og Fe^{3+} .
- Når UO_3 blandes med svovelsyre dannes uranylsulfat, et stoff som inneholder uranylkationet, UO_2^{2+} . Skriv en balansert reaksjonsligning for denne reaksjonen. Du kan la være å ta med tilskuerioner.

Etter at urenheter er fjernet ved filtrering, tilsettes ammoniakk til løsningen av uranylsulfat, og da dannes et sterkt gult bunnfall av ammoniumdiuranat, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$. Det er på denne formen uran vanligvis kjøpes og selges.

- Hvilket oksidasjontall har uran i diuranat-ionet?
- Skriv en balansert reaksjonsligning for omdannelsen av uranylkationet, UO_2^{2+} , til diuranat.

I kjernereaktorer er det nødvendig å skille U-235 og U-238-isotopene. Dette kan gjøres hvis uran omdannes til den flyktige forbindelsen uran(VI)fluorid. (Separasjonen skjer ved gassdiffusjon, fluoridet med lavest molmasse diffunderer raskest). Første trinn i omdannelsen er å varme uranatsaltet. Det spaltes i henhold til reaksjonen:



- Hvilket atom i forbindelsen fungerer som reduksjonsmiddel?
- Omdannelsen fra U_3O_8 til UF_6 skjer i tre trinn. For hvert av trinnene skal du skrive balansert reaksjonsligning:
 - I første trinn behandles U_3O_8 med $\text{H}_2(\text{g})$. Det dannes da et produkt som inneholder uran(IV).
 - Produktet fra trinn 1 behandles med HF.
 - Uranproduktet fra trinn 2 reagerer med $\text{F}_2(\text{g})$.

Tabellverdier og formler

Konstanter	Plancks konstant (h) : 6.63×10^{-34} Js Diracs konstant ($\hbar = h/2\pi$) : 1.04×10^{-33} Js Faradays konstant : 96485 C mol ⁻¹ Gasskonstanten : 8.315 J K ⁻¹ mol ⁻¹
Standardpotensialer	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn(s)}$ -0.14V $\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ $+0.15\text{V}$
Løselighetsprodukt	Sn(OH)_2 $K_{\text{sp}} = 8.0 \times 10^{-29}$
Atomvekt sølv	$M_{\text{Ag}} = 107.9$ g/mol
Nernst likning	$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$
Termodynamiske sammenhenger	$\Delta H^\circ = \Delta U + \Delta(pV)$ $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T \Delta S^\circ$ $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$ $\Delta G^\circ = -R T \ln K$