

FASIT

til 2. runde Kjemi-OL 2023/24

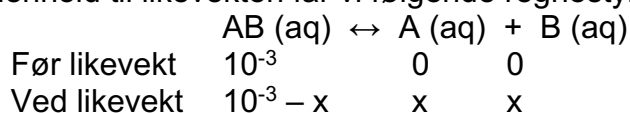


Oppgave 1

Oppgave nr	Svar
1	A
2	C
3	C
4	B
5	C
6	D
7	B
8	A
9	C
10	D

Oppgave 2

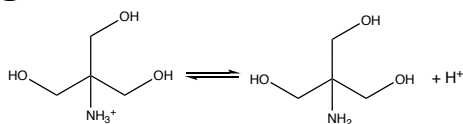
- a) $C_{10}H_{16}N_2O_3S$, 244,31 g/mol
b) 3
c) 3 (det er 2 –NH– grupper og en –OH gruppe i biotin)
d) Oksygen har to ledige elektronpar, mens nitrogen i aminer har kun ett
e) 6 (det er 2 karbonyl- og 1 hydroksylgruppe i biotin)
f) Med utgangspunkt i at det først dannes 100% kompleks som så «løser seg opp» i henhold til likevekten får vi følgende regnestykke (alle tall i molar):



$K_D = [A] \cdot [B] / [AB] = x \cdot x / (10^{-3} - x) = 10^{-15} \text{ M}$. Vi antar at $x \ll 10^{-3}$ (det er rimelig siden komplekset er så sterkt som det er med en K_d så lav som 10^{-15} . Da får vi regnestykket $x^2 = 10^{-18}$, dvs $x = 10^{-9}$, altså at konsentrasjonen av både fritt avidin og fritt biotin er kun $x = 10^{-9} \text{ M}$ (1 nanomolar!). (Antagelsen $x \ll 10^{-3}$ er altså OK)

- g) Forhold mellom fritt og bundet biotin er da $10^{-9} : 10^{-3} = 10^{-6} = 1:1000000$, som er det samme som 1 ppm

Oppgave 3



- a)
- b) $n(\text{Tris}) = 12,11 / 121,1 = 0,10 \text{ mol}$
 $K_a = 10^{-8,1} = 7,94 \cdot 10^{-9}$, $K_b = 1,0 \cdot 10^{-14} / 7,94 \cdot 10^{-9} = 1,26 \cdot 10^{-6}$
 $\text{R-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R-NH}_3^+ + \text{OH}^-$
 Likevekt: $0,10 - x$ x x
 $[\text{OH}^-] = \sqrt{0,10 \cdot 1,26 \cdot 10^{-6}} = 0,000355 \text{ M}$, $\text{pOH} = 3,45$, $\text{pH} = 10,6$
- c) $n(\text{Tris}) = 12,11 / 121,1 = 0,10 \text{ mol}$, hvis du skal ha en buffer med $\text{pH} = \text{pKa}$ så må mengden Tris (baseform) = Tris (syreform), det betyr at halvparten $0,10 \text{ mol}$ Tris(baseform) må omdannes til Tris(syreform), altså $0,05 \text{ mol HCl}$
- d) Bufferligningen $\text{pH} = \text{pKa} + \log [\text{base}]/[\text{syre}]$
 $7,5 = 8,1 + \log (0,10 - x)/x$, $0,251 = 0,10 - x / x$, $x = 0,080 \text{ mol HCl}$
- e) $7,1 - 9,1$

Oppgave 4

- a) $15 \text{ K} / 1,86 \text{ K kg/mol} = 8,065 \text{ mol/kg}$
 $8,065 \text{ mol/kg} \cdot 0,001 \text{ kg/ml} \cdot 1 \text{ ml} = 0,0081 \text{ mol}$ oppløste stoffer
 Det er da $0,0081 \text{ mol} / 2 = 0,0041 \text{ mol Na}^+$ og $0,0041 \text{ mol Cl}^-$
 $58,44 \text{ g/mol} \cdot 0,0041 \text{ mol} = 0,24 \text{ g}$
- b) $0,67 \text{ g} / 110,98 \text{ g/mol} = 0,006 \text{ mol CaCl}_2$
 Siden CaCl_2 består av 3 ioner blir det $0,018 \text{ mol}$
 Per kg får vi da $0,018 \text{ mol} / 0,2 \text{ kg} = 0,09 \text{ mol/kg}$
 $K = \Delta T / m = 1,5 \text{ K} / 0,09 \text{ mol/kg} = 16,7 \text{ kg K / mol}$
 Det er mast sannsynlig sykloheksan ($K = 20$)
- c) Et enzym/protein; det fungerer som katalysator for hydrolyse/fosforylering

Oppgave 5

- a) $\text{O}(-\text{II})$, $\text{Sr}(+\text{II})$ og $\text{Ti}(+\text{IV})$, alternativt $\text{O}(-2)$, $\text{Sr}(+2)$ og $\text{Ti}(+4)$
- b) $\text{SrO}(\text{s}) + \text{TiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{SrTiO}_3(\text{s})$
- c) $\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_{f, \text{SrTiO}_3} - (\Delta H^\circ_{f, \text{SrO}} + \Delta H^\circ_{f, \text{TiO}_2}) = -1670 \text{ kJ/mol} - (-592 \text{ kJ/mol} - 945 \text{ kJ/mol})$
 $= -1670 \text{ kJ/mol} + 1537 \text{ kJ/mol} = -133 \text{ kJ/mol} < 0$ og dermed eksoterm
- d) Diagonalens lengde er $\sqrt{2} \cdot 3,9 \text{ \AA} = 5,5 \text{ \AA} (= 55 \cdot 10^{-10} \text{ m})$
- e) Kjerneavstanden tilsvarer halve diagonalen, dvs $2,75 \text{ \AA}$
- f) $2,75 \text{ \AA} - 1,4 \text{ \AA} = 1,35 \text{ \AA}$

Oppgave 6

- a) Ved konstant trykk er $\Delta H = q$, slik at entalpiendringen her blir $\Delta H = -89,0 \text{ kJ}$ (negativt fortegn fordi prosessen er eksoterm). Stoffmengden som løses opp, er

$$n = \frac{m}{M_{m(NaOH)}} = \frac{80,0 \text{ g}}{39,998 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \approx 2,00 \text{ mol}$$

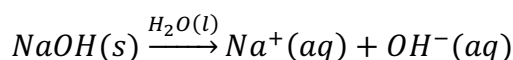
Siden konsentrasjonen av løsningen blir

$$c = \frac{n}{V} = \frac{2,00 \text{ mol}}{2,00 \text{ L}} = 1,00 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

som betyr at Na^+ og OH^- vil være tilstede i standard konsentrasjoner, blir standard entalpiforandringen

$$\Delta H^o = \frac{\Delta H}{n} = \frac{-89,0 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -44,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

b) Reaksjonsligningen for oppløsningsprosessen er



Standard entalpiforandringen kan derfor skrives som

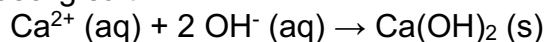
$$\Delta H^o = \left(\Delta H_{f(\text{Na}^+(aq))}^o + \Delta H_{f(\text{OH}^-(aq))}^o \right) - \Delta H_{f(\text{NaOH}(s))}^o$$

som gir

$$\begin{aligned} \Delta H_{f(\text{Na}^+(aq))}^o &= \Delta H^o + \Delta H_{f(\text{NaOH}(s))}^o - \Delta H_{f(\text{OH}^-(aq))}^o \\ &= (-44,5 + (-425,61) - (-229,99)) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -240,12 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \approx -240 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

c) Vi ser av opplysningene i oppgaven at oppløsning av KOH i vann er en noe mer eksoterm prosess enn oppløsning av NaOH i vann. I det første trinnet brytes de sterke ionebindingene mellom metallionene og hydroksidionene. Kaliumionene har større ioneradius enn natriumionene. Ifølge Coulombs lov vil den elektrostatiske tiltrekningen mellom kalium- og hydroksidionene dermed være svakere enn mellom natrium- og hydroksidionene. Mindre energi må tilføres for å bryte ionebindingene i KOH. Eksperimenter viser at ΔH^o for det første trinnet er 887 kJ/mol for NaOH og 789 kJ/mol for KOH. Det første trinnet er mao. betydelig mindre endoterm for KOH enn for NaOH. Det gjør totalprosessen litt mer eksoterm for KOH, selv om hydratiseringen av natriumionene er vesentlig mer eksoterm enn for kaliumionene (dette skyldes også forskjellene i ioneradius).

d) I den sammenslåtte løsningen er det bare Ca^{2+} og OH^- som potensielt kan danne et tungtløselig salt.



Konsentrasjonen av kalsiumioner og hydroksidioner umiddelbart etter blandingen av løsningene, er

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{OH}^-] = \frac{0,50 \text{ L} \cdot 1,00 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1,00 \text{ L}} = 0,50 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Ioneproduktet blir

$$Q = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 0,50 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \left(0,50 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2 = 0,125 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^3$$

Dette er langt større enn løselighetsproduktet til kalsiumhydroksid ($K_{sp(\text{Ca}(\text{OH})_2)} = 5,02 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^3$). For å nå likevekt, må derfor en viss mengde kalsiumhydroksid felle ut.

- e) Vi har at $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, som gir

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{15,81 - (-31,18) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{298,15 \text{ K}} = 0,1576 \frac{\text{kJ}}{\text{Kmol}} = 157,6 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

[NB! I utsendt tekst sto det -31,18 J/mol som var feil, men regnet man med den verdien fikk man 0,053 kJ/Kmol = 53 J/Kmol, som også gav full uttelling]

Vanligvis er ΔS° for fellingsreaksjoner negativ, fordi det dannes en «ordnet» form for materie der partiklene (kationene og anionene) er bundet til hverandre med sterke ionebindinger og har liten bevegelsesfrihet sammenlignet med i løsningen de ble felt ut fra. Dette resultatet er derfor uventet, og er forbundet med fenomenet retrograd/invers løselighet, dvs. at løseligheten til enkelte salter avtar med økende temperatur. Entropien øker når «ordnede» vannmolekyler rundt kalsiumionene blir frigjort til løsningen idet kalsiumhydroksid felles ut.

- f) Hvis kalsiumhydroksid ikke skulle felle ut, måtte vi hatt $\Delta G = \Delta G^\circ \geq 0$. For å oppnå det, må

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \geq 0 \Leftrightarrow T \leq \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{15,81 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{0,1576 \frac{\text{kJ}}{\text{Kmol}}} = 100,3 \text{ K} = -172,8^\circ \text{C}$$

En så lav temperatur er ikke forenlig med at reaksjonen skal finne sted i vandig løsning.

[Hvis man brukte -31,18 J/mol gav det 298,3 K = 25 °C og svaret er da ja i stedet for nei.]

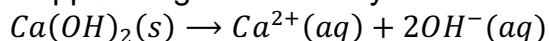
- g) Hydroksidionene er den begrensende reaktanten i fellingsreaksjonen. Stoffmengden kalsiumioner som feller ut sammen med hydroksidionene, er

$$n_{\text{Ca}^{2+}, \text{utfelt}} = \frac{1}{2} n_{\text{OH}^-, \text{utfelt}} = \frac{1}{2} \cdot 0,50 \text{ mol} = 0,25 \text{ mol}$$

Den gjenværende stoffmengden av kalsiumioner er dermed også 0,25 mol, og konsentrasjonen i den sammenslåtte løsningen blir

$$[\text{Ca}^{2+}]_0 = \frac{n_{\text{Ca}^{2+}, \text{gjenværende}}}{V} = \frac{0,25 \text{ mol}}{1,00 \text{ L}} = 0,25 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Reaksjonsligningen for oppløsning av kalsiumhydroksid er



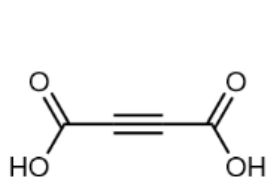
Vi antar at x mol løser seg opp. Innsatt i uttrykket for løselighetsproduktet gir dette

$$K_{sp(\text{Ca}(\text{OH})_2)} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = (0,25 + x) \cdot (2x)^2 = 4x^3 + x^2 = 5,06 \cdot 10^{-6}$$

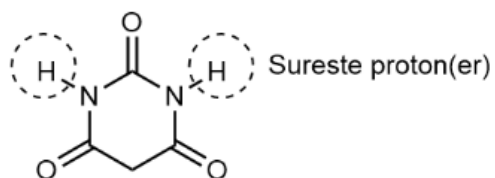
Oppgave 7

- Malonsyre = propandisyre, adipinsyre = heksandisyre.
- Syrestyrken i første protolysetrinn avtar fra oksalsyre til adipinsyre (pK_a øker).
- Se figur under. Reaksjonen med brom er en addisjonsreaksjon og reaksjonen med kaliumhydroksid i etanol er en (dobbel) eliminasjonsreaksjon.
- Se figur under. De to hydrogenatomene bundet til nitrogen er likeverdige.

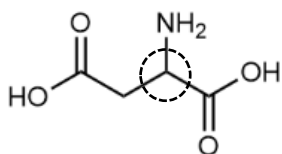
- e) Se figur under. Karbonatomet som er bundet til aminogruppen er kiral i begge aminosyrene.
- f) Se figur under. Begge karboksylsyregruppene er deprotonerte og aminogruppen er protonert i anionet som dannes når natriumglutamat løses i rent vann.
- g) Se figur under.



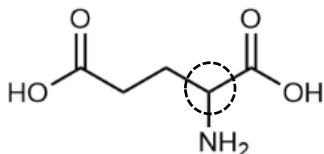
Acetylendikarbonsyre



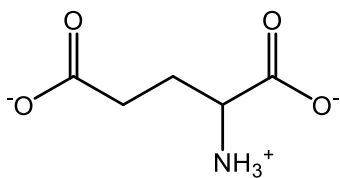
Barbitursyre



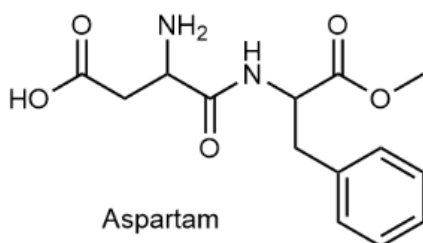
Asparaginsyre



Glutaminsyre



Glutamat-anion



Aspartam