

Country: Denmark	Language: Danish
-------------------------	-------------------------

th
37 IChO Theoretical Examination

- du må kun anvende de udleverede skriveredskaber og lommeregner
- eksaminationstid 5 timer
- opgavesæt 26 sider inkl. dette ark
- svarark 28 sider inkl. forsiden. Bagerst er der 5 blanke sider.
Brug kun dem, hvis du ikke kan have svaret i de bokse, der hører til et givent spørgsmål. Husk at skrive opgavenummer tydeligt i toppen af de blanke bokse.
- kladdepapir (bliver ikke rettet) 5 ark (du kan få ekstra kladdepapir)
- antal point i alt: **279 (dvs. ca. 1 minut pr. point!)**
- navn og ID-nummer skriv det i toppen på hver side
- atommasser brug kun det udleverede periodiske system
- konstanter brug kun de udleverede værdier
- svar kun svar i de respektive bokse vil blive rettet
- mellemregninger **du skal vise alle dine mellemregninger – ellers får du ingen point selv om resultatet skulle være rigtigt**
- toilet spørg en af vagterne før du går på toilettet
- officiel engelsk udgave du kan bede om at de den engelske udgave hvis du er i tvivl om en opgave
- efter afslutning læg dine svarark i rækkefølge og læg den i kuverten, men luk den ikke. Aflever kuverten ved udgangen.
- opgavesættet du kan beholde pen, lommeregner og opgavesæt

H E L D O G L Y K K E

Country: Denmark	Language: Danish
-------------------------	-------------------------

Fysiske konstanter og formler

Atomic mass unit	$1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Avogadro's number	$N = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann's constant	$k = 1.3806503 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Electron charge	$e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
Faraday's constant	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Gas constant	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ L} \cdot \text{atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Mass of electron	$m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Mass of neutron	$m_n = 1.67492716 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Mass of proton	$m_p = 1.67262158 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Planck's constant	$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Speed of light	$c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Nernst equation ($T = 298 \text{ K}$) $E = E^\circ - (0.0592 / n) \log K$

Arrhenius equation $k = Ae^{-E_a/RT}$

Clausius-Clapeyron equation $\ln P = -\Delta H_{vap} / RT + B$

De Broglie relation $\lambda = h / mv$

Ideal gas equation $PV = nRT$

Free energy $G = H - TS$

$E = hv$

$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ $\Delta G = -nFE$

$\Delta U = q + w$ $w = -P\Delta V$

$V(\text{cylinder}) = \pi r^2 h$

$V(\text{sphere}) = 4/3 \pi r^3$

$A(\text{sphere}) = 4 \pi r^2$

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$

$1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} = 1 \text{ N m}^{-2}$

$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg (torr)}$

$1 \text{ eV / molecule} = 96.4853 \text{ kJ mol}^{-1}$

$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$

$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$

$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Standard atmosphere = 101325 Pa

RT at 298.15 K = 2.4790 kJ mol⁻¹

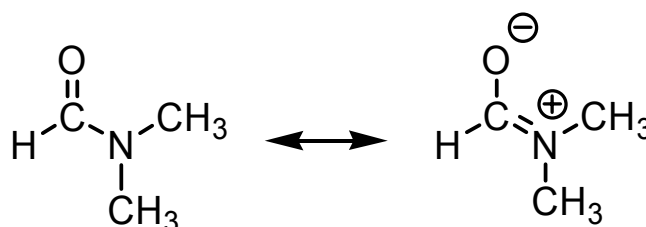
Pi (π) = 3.1415927

Opgave 1: Amid- og phenol-kemi

Total Scores: 38 points

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
Points	4	4	4	4	6	4	8	4

Kondensationen af en carboxylsyre og en amid giver et amid. For eksempel, giver kondensation af methansyre og dimethylamin N,N-dimethylformamid (DMF), som kan repræsenteres ved følgende to resonansstrukturer:



- 1-1 Forudsig rækkefølgen af smeltepunkterne for N,N-dimethylformamid (stof A), N-methylacetamide ($\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$, stof B), og propionamid ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$, stof C). Start med det stof som har det højeste smeltepunkt:

_____ > _____ > _____ (skriv stof-koder A, B, C)

- 1-2 Carbonylforbindelser kan identificeres ved deres karakteristiske absorption i infrarød spektroskopi (IR). Bølgetallet for absorptionen afhænger af styrken af C=O bindingen, som igen afhænger af bindingslængden. I amider kan bindingsstyrken ses ud fra resonansstrukturerne ovenfor.

For eksempel har cyclohexanon en absorption ved 1715 cm^{-1} for carbonyl-gruppen (C=O). Forudsig, sammenlignet med cyclohexanon positionen af absorptionsbåndet for carbonylgruppen i propionamide (stof C). Du skal vælge mellem følgende svar:

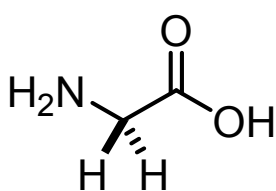
- (a) 1660 cm^{-1} på grund af en kortere carbonyl-bindingslængde
- (b) 1660 cm^{-1} på grund af en længere carbonyl-bindingslængde
- (c) 1740 cm^{-1} på grund af en kortere carbonyl-bindingslængde
- (d) 1740 cm^{-1} på grund af en længere carbonyl-bindingslængde

Country: Denmark

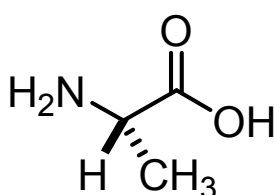
Language: Danish

1-3 Glycin (H_2N-CH_2-COOH) er en α -aminosyre. Tre glycin-molekyler kan danne et tripeptid Gly-Gly-Gly med amid-bindinger ved fraspaltning af i alt to vandmolekyler. Tegn strukturen af dette tripeptid.

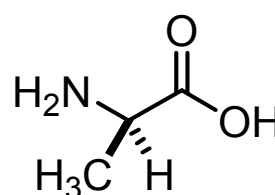
1-4 Når en α -aminosyre har en substituent er der mulighed for to forskellige spejlbilledisomere.. For eksempel, er L-alanin og D-alanin spejlbilledisomere. Hvad er antallet af samtlige mulige liniære tripeptider, der kan dannes ud fra de følgende aminosyrer: glycin, L-alanin og D-alanin som byggesten:?



Glycine (Gly)



L-Alanine (L-Ala)



D-Alanine (D-Ala)

1-5 Hvor mange blandt disse tripeptider fra opgave 1-4 er optisk aktive?

Polyacrylamid-geler anvendes tit til elektroforese (PAGE) og analyse af proteiner og nukleinsyrer. En af de første anvendelser af polyamid-geler var dog til separationen af phenol-forbindelser. Phenol-forbindelser har varierende syrestyrke. Jo højere syrestyrke, jo bedre binder phenolen til polyamid-gelen.

1-6 Forudsig bindingsaffiniteten af følgende phenoler: phenol (stof D), 4-methylphenol (stof E) and 4-nitrophenol (stof F) til en polyamid-gel. Start med den phenol, der binder stærkest:

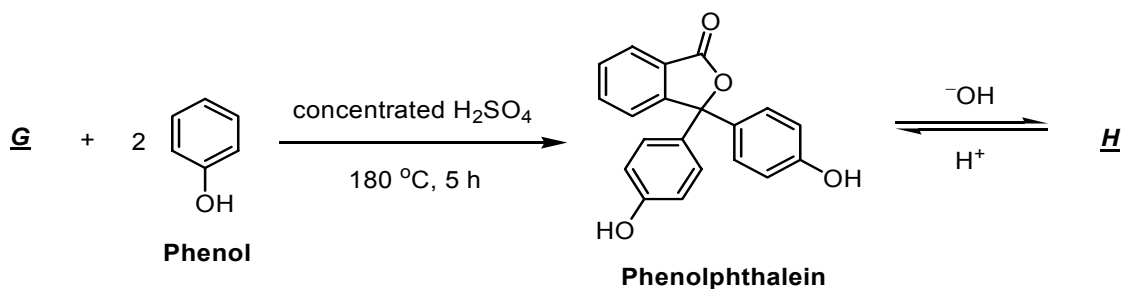
_____ > _____ > _____

(skriv stof-koder D, E, og F)

Absorptionsmaximummet af et molekyle i UV- og synlig spektroskopi afhænger af antallet af konjugerede dobbeltbindinger. A stof med mere end 5 konjugerede dobbeltbindinger absorberer normalt synligt lys og har derfor komplementærfarven dertil. For eksempel anvendes phenolphthalein ofte som en syre-base-indikator, der er farveløs i sur og neutral opløsning og pink i basisk opløsning (pH 8.3-10.0).

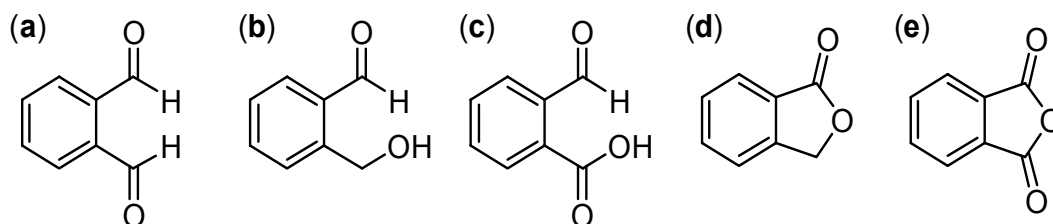
Country: Denmark

Language: Danish



1-7 Tegn strukturen af stof H, der dannes ud fra phenolphthalein i vandig NaOH-opløsning og som giver anledning til den pinke farve.

1-8 En simpel metode til fremstilling af phenolphthalein er via den kondensationen (vandfraspalting) mellem stof G og 2 ækvivalenter af phenol. Angiv hvilken af følgende strukturer, der (evt. passer bedst som) er stof G:

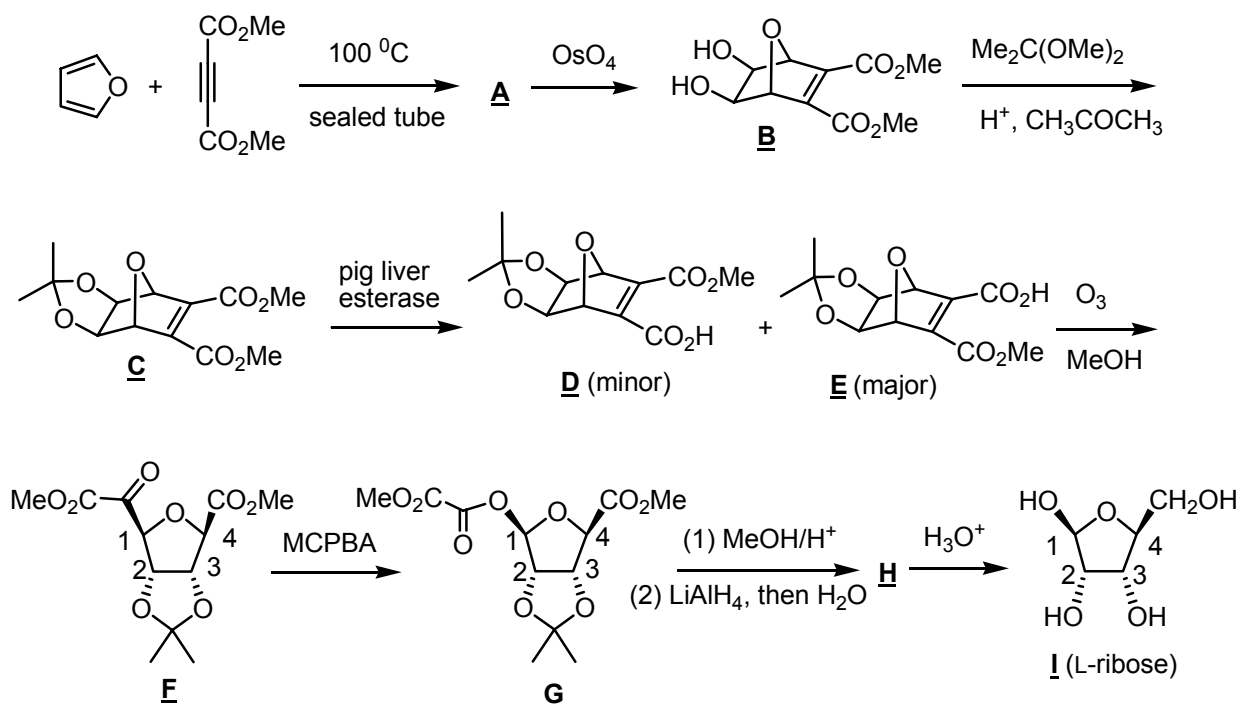


Opgave 2: Organisk syntese og stereokemi

Total Scores: 48 points

	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8
Points	4	8	6	6	6	8	6	4

I naturen dannes saccharider ved fotosyntese i planter. Derimod må unaturlige saccharider laves syntetisk med organisk syntese. Følgende skema viser syntesen af et unaturligt saccharid L-ribose (stof I)



Oversættelser

sealed tube = lukket rør

pig liver esterase = esterase fra svinelever

(minor) = biprodukt

(major) = hovedprodukt

2-1 Stof A har molekylformlen $C_{10}H_{10}O_5$. Tegn strukturen af A.

2-2 For omdannelsen fra A til B til C, indiker om følgende udtryk er rigtige eller forkert. (Brug T som sand/rigtig (fra engelsk True) og F som falsk/forkert (fra engelsk False)).

___ (a) OsO_4 er et oxidationsmiddel i reaktionen fra A til B.

___ (b) MeOH dannes som sideprodukt i reaktionen fra B til C.

Country: Denmark

Language: Danish

- ___ (c) Protonerne (syren) er katalysator for omdannelsen af B til C.
___ (d) C kan stadig dannes i lille mængde selv om der ikke var $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$ tilstæde.

Esterase fra svinelever er et enzym, der kan hydrolysere estre til carboxylsyrer. Hydrolysen af C med svinelever-esterase giver en blanding af de to enantiomere stoffer D og E, hvor E var hovedproduktet. Den optiske rotation af denne blanding blev målt til $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -37.1^\circ$. Yderligere oprensning gennem omkrystallisation gav optisk rent E, som her en optisk rotation på $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -49.0^\circ$.

2-3 **Hvad er fordelingen D:E i produktblandingen før omkrystallisation? Husk at vise dine beregninger.**

2-4 **Reaktionen af F med meta-chlorperbenzoesyre (MCPBA) gav produktet G. Indiker om følgende udtryk er rigtige eller forkert. (Brug T som sand/rigtig (fra engelsk True) og F som falsk/forkert (fra engelsk False)).**

- ___ (a) **Reaktionen er en oxidation af F.**
___ (b) **Det indsættede oxygenatom stammer fra MCPBA.**
___ (c) **R/S-notation for C-1 er uændret efter reaktionen.**

Molekylformlen af H er $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$. ^1H NMR af H gav følgende data;:

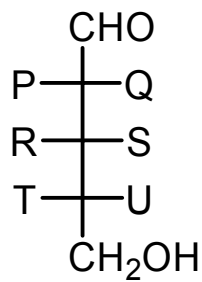
^1H NMR (CDCl_3) δ 1.24 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 3.24 (m, 1 H), 3.35 (s, 3H), 3.58 (m, 2H), 4.33 (m, 1H); 4.50 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4.74 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4.89 (s, 1H).

2-5 **Tegn strukturen af H.**

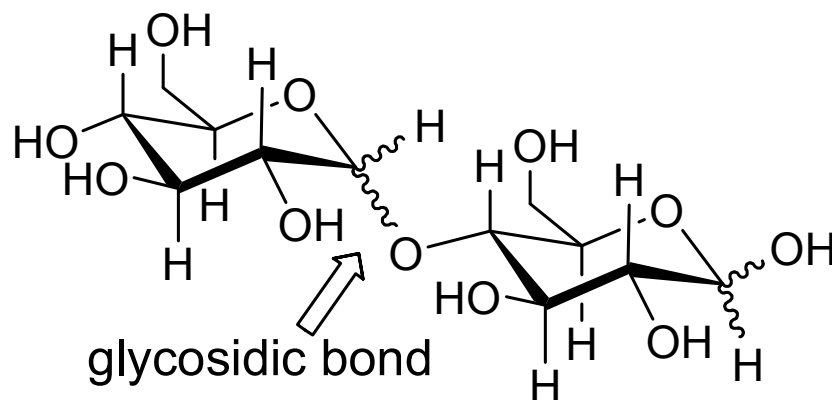
2-6 **Angiv R/S for stof I for de chirale centre C-1, C-2, C-3 and C-4:**

C-1: ____; C-2: ____; C-3: ____; C-4: ____.

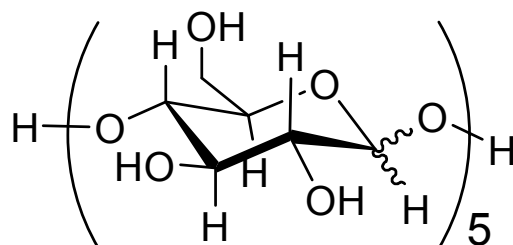
2-7 Hvad er P, Q, R, S, T og U i den Fischer-projektion, der hører til stof I (L-ribose)?



Disaccharider er forbindelser, der indeholder to monosaccharid-enheder bundet sammen af en glycosid-binding. Polysaccharider indeholder fra ti og op til mange tusinde monosaccharidenheder. Et eksempel på et disaccharider er vist nedenfor:



2-8 Hvor mange diastereomere udgaver af pentasaccharidet J kan der dannes fra fem enheder af D-glucose?



pentasaccharide J derived from D-glucose

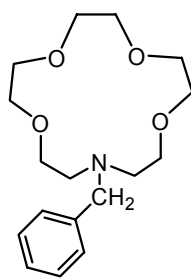
Country: Denmark	Language: Danish
-------------------------	-------------------------

Opgave 3: Organisk fotokemi og fotofysik

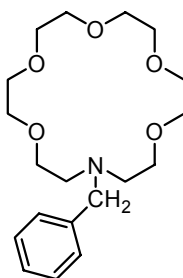
Total Scores: 36 points

	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8
Points	8	4	4	4	4	4	4	4

Krone-ethere binder forskellige alkalimetallioner med forskellig bindingskonstant afhængig af deres størrelse. For eksempel har azakrone-etherne **A** og **B** forskellig bindingkonstant til Na^+ , K^+ , og Cs^+ .



A



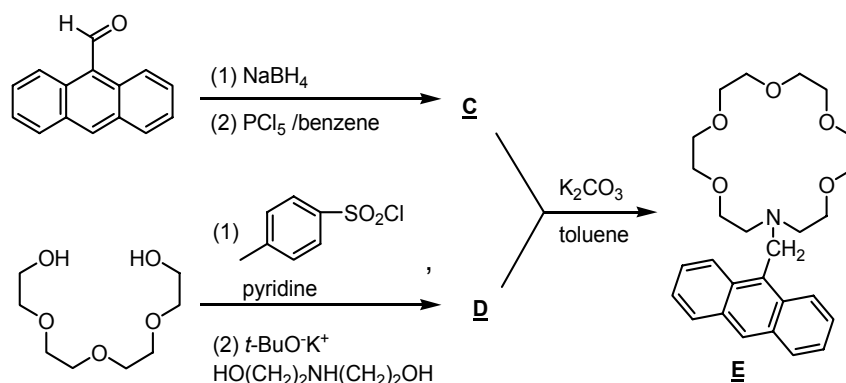
B

Metal ion	Radius (pm)	Binding constant ($\log_{10} K$)	
		Compound A	Compound B
Na^+	98	2.49	3.57
K^+	133	1.83	5.00
Cs^+	165	1.37	3.39

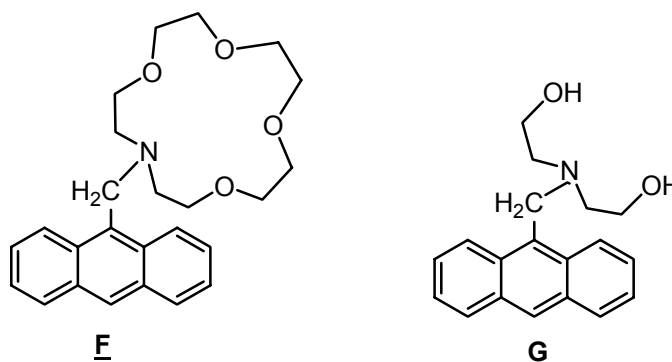
Oversatte udtryk: Binding constant: bindingskonstant 'Compound: stof

Anthracen har stærk fluorescens med en emissionsbølgelængde på 325 nm. Ved at kombinere bindingsselektiviteten af azakrone-ethere for alkalimetallioner med den stærkt fluorescerende anthracen har man udviklet fluorescerende selektiv metalion-sensoren **E**

3-1 Angiv strukturen af **C** og **D** i følgende syntese.



Til sammenligning er anthracen-derivaterne F og G også blevet syntetiseret. Stofferne E, F, and G er næsten ikke fluorescerende under neutrale betingelser på grund af photoinduceret elektronoverførsel (PET), der hæmmer (quencher) fluorescensen fordi lone-pair-elektronerne på nitrogenatomet kan doneres til den exciterede tilstand af anthracen.



3-2 Hvis man tilsætter vandig saltsyre, hvilke af forbindelserne E, F og G vil da være fluorescende. Vælg mellem følgende muligheder:

- (a) ingen af dem (b) kun E og F (c) kun G (d) alle sammen

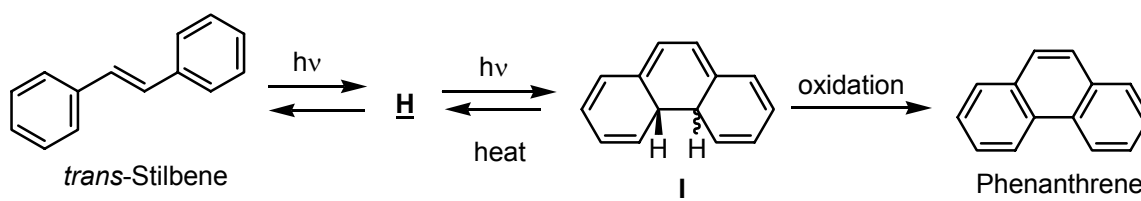
3-3 Efter tilsætning af en ækvivalent kaliumacetat til fortyndede opløsninger af E, F, og G (hver 10^{-5} M) i methanol, hvilken forbindelse udviser da den stærkeste fluorescens. Vælg mellem følgende:

- (a) E (b) F (c) G

3-4 Efter tilsætning af en ækvivalent metalacetat til en fortyndet opløsning af F, hvilken

metalion vil da give anledning til den stærkeste fluorescens. Vælg mellem følgende:
 (a) natriumacetat (b) kaliumacetat (c) cæsiumacetat (d) der er ingen forskel

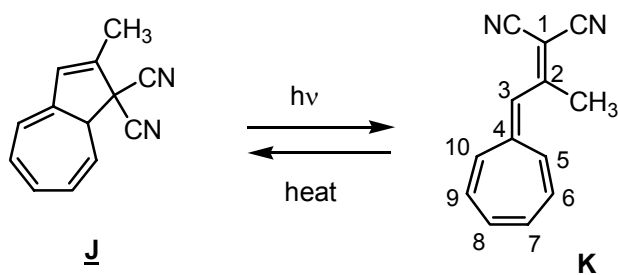
Ved bestråling med ultraviolet lys kan *trans*-stilbene omlejre til intermedietet H, som kan undergå en fotocyklisering og danne dihydrophenanthren I. Oxidation af I kan endeligt give phenanthren.



3-5 Tegn strukturen af forbindelsen H?

3-6 Hvad er den relative stereokemi af de to H-atomer vist i forbindelse I (cis eller trans)?

Dihydroazulen-derivatet J har nogle interessante fotokromiske egenskaber (dvs. ændrer farve ved belysning). Ved belysning vil den farveløse dihydroazulen J overlejre til den korresponderende vinylheptafulven K. Vinylheptafulven kan termisk omdannes tilbage til dihydroazulen.



3-7 Hvilken forbindelse vil absorbere lys med den længste bølgelængde? Vælg mellem følgende muligheder:

(a) J (b) K

3-8 Forbindelsen K kan reagere med en ækvivalent af $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ og danne et stabilt

Country: Denmark	Language: Danish
-------------------------	-------------------------

aromatisk salt. Hvilken position på K er mest sandsynlig at protonere? Vælg blandt følgende svar:

(a) C-2 (b) C-3 (c) C-4 (d) C-5

Country: Denmark	Language: Danish
-------------------------	-------------------------

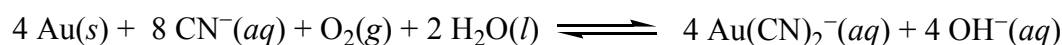
Opgave 4: Guld-hovedstaden i Asien

Total Score: 42 points

	4A-1	4A-2	4A-3	4A-4	4A-5	4A-6	4B-1	4B-2	4B-3	4B-4	4B-5
Points	2	4	4	2	6	2	2	2	2	8	8

A

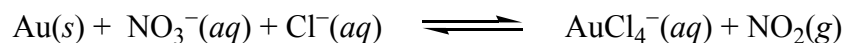
Chiufen, en gammel mineby i det nordøstlige Taiwan, er et sted hvor man rigtigt kan opleve Taiwans historie. Det var engang en af de største guldminer i Asien. Derfor kaldes **Chiufen** ofte guld-hovedstaden i Asien. Typisk anvendes KCN til at ekstrahere guld fra malmen. Guld opløses i cyanid-opløsninger (CN^-) i tilstedeværelsen af ilt og danner $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, som er stabil i vandige.



4A-1 Vis den rummelige struktur af $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ hvoraf geometrien kan ses.

4A-2 Hvor mange gram KCN kræves der for at ekstrahere 20 g guld fra malm. Husk at vise dine beregninger.

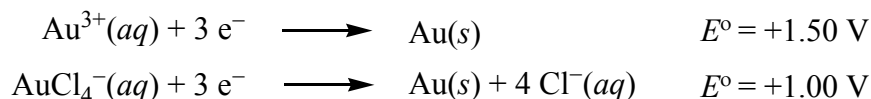
Kongevand (aqua regia) er en blanding af koncentreret saltsyre og salpetersyre og kan bruges til at "opløse" guld. Processen er faktisk en redox-reaktion der uafstemt kan skrives på følgende måde:



4A-3 Opskriv de to halvreaktioner (oxidation og reduktion) og den afstemte redox-reaktion for denne process.

4A-4 Hvad er henholdsvis oxidationsmiddel og reduktionsmiddel for reaktionen i 4A-3?

Guld er for ædelt til at reagere med salpetersyre alene. Dog kan guld reagere med kongevand fordi kompleksionen AuCl_4^- dannes. Følgende elektrodepotentialer er bestemt:



Et reaktionsskema kan dannes ud fra disse to halvcellereaktioner.

4A-5 *Beregn kompleksitetskonstanten for AuCl_4^- ved 25 °C:*

$$K = [\text{AuCl}_4^-] / [\text{Au}^{3+}] [\text{Cl}^-]^4$$

4A-6 *Saltsyren bidrager med chlorid-ioner. Hvad er formålet med chlorid-ionerne i ovenstående reaktion. Vælg blandt følgende muligheder:*

- (a) Cl^- is et oxidationsmiddel
- (b) Cl^- is et reduktionsmiddel
- (c) Cl^- er en kompleksdanner
- (d) Cl^- er en katalysator

B

Guld-nanopartikler

Syntesen og karakterisering af guld-nanopartikler er aktivt forskningsområde. Brust-Schiffrin-metoden til syntese af guld-nanopartikler (AuNP) gør det nemt at fremstille stabile AuNP med lille polydispersitet, dvs. smal størrelsesfordeling, og diametre mellem 1,5 og 5,2 nm. Producenten er kort beskrevet: en vandig opløsning af HAuCl_4 blandes med en opløsning af tetra-n-octylammonium-bromid i toluen. Derefter tilsættes dodecanethiol og et overskud af NaBH_4 . Dannelsen af AuNP sker umiddelbart og ses ved at den organiske fase bliver mørkere. Efter 24 timer fjernes opløsningsmidlet ved hjælp af rotationsfordamper og resulterer i et fast stof, der vaskes med ethanol for at fjerne overskud af thiol. Disse AuNP kan genopløses i organiske opløsningsmidler uden at de klumper sammen.

4B-1 *Er den metode et eksempel på top-down eller bottom-up teknologi. Vælg mellem følgende muligheder.*

- (a) *top-down, som betyder reduktion af størrelsen til nanoskala.*
- (b) *bottom-up, som involverer sammensætning af enkelte atomer og molekyler til nanostrukturer.*

4B-2 *Trimethyl-n-octylammoniumbromid kan også bruges som en faseoverførelseskatalysator. Den kan trække AuCl_4^- fra en vandig opløsning over i en organisk fase. Hvilken egenskab hos trimethyl-n-octylammonium bromid gør den effektiv som faseoverførelseskatalysator? Du skal vælge en af følgende muligheder:*

- (a) en ende er elektropositiv og den anden ende er elektronegativ.*
- (b) en ende er hydrofil og den anden ende er hydrofob.*
- (c) en side er sur og den anden side er basisk.*

4B-3 *Hvad er funktionen af NaBH_4 i syntese? Du skal vælge en af følgende muligheder:*

- (a) et reduktionsmiddel*
- (b) et oxidationsmiddel*
- (c) et neutralisationsmiddel*
- (d) en kompleksdanner*

4B-4 *Antag at den gennemsnitlige diameter af guld-nanopartiklerne er 3 nm. Estimer antallet af Au-atomer i hver nanopartikel (atom-radius af Au er 0.144 nm). Du skal vælge en af følgende muligheder:*

HUSK SOM ALTID AT VISE DINE BEREGNINGER

- (a) 10^2*
- (b) 10^3*
- (c) 10^4*
- (d) 10^5*

4B-5 *Ca. hvor stor en procentdel af disse Au-atomer findes på overfladen af nanopartiklerne? Du skal vælge en af følgende muligheder:*

HUSK SOM ALTID AT VISE DINE BEREGNINGER

- (a) 20-30%*
- (b) 40-50%*
- (c) 60-70%*
- (d) 80-90%*

Country: Denmark	Language: Danish
------------------	------------------

Opgave 5: Lewisstruktur

Total Score: 21 points

	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5
Points	2	4	4	6	5

5-1 Opskriv en af Lewis-strukturerne (elektronprikformel) for hver af de følgende molekyler.

(a) N_2

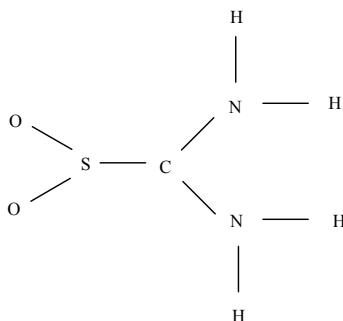
(b) NH_3

(c) O_3

(d) SO_3

5-2 Opskriv Lewis-strukturen for carbonmonoxid og anfør formelle ladninger og oxidationstal for både carbon og oxygen i carbonmonoxid.

Thiourea-S,S-dioxid, $O_2SC(NH_2)_2$, har følgende stregformel



5-3 Opskriv Lewis-strukturen for thiourea-S,S-dioxid uden formel ladning på nogen af atomerne.

5-4 Ved hjælp af VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) skal du bestemme den rumlige struktur omkring henholdsvis svovl, carbon og nitrogen for Lewis-strukturen for stoffet i spørgsmål 5-3

5-4a *Hvad er den rumlige struktur (geometrien) omkring svovlatomet? Vælg svaret blandt følgende muligheder:*

- (a) *trigonal pyramidal*
- (b) *plan trigulær*
- (c) *T-formet*

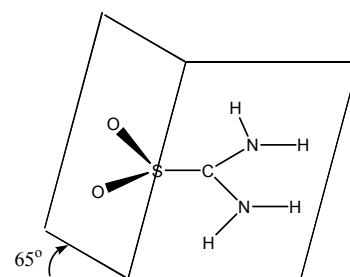
5-4b *Hvad er den rumlige struktur (geometrien) omkring carbonatomet? Vælg svaret blandt følgende muligheder:*

- (a) *trigonal pyramidal*
- (b) *plan trigulær*
- (c) *T-formet*

5-4c *Hvad er den rumlige struktur (geometrien) omkring nitrogenatomet? Vælg svaret blandt følgende muligheder.*

- (a) *trigonal pyramidal*
- (b) *plan trigulær*
- (c) *T-formet*

For faste stoffer bliver molekylstrukturen ofte bestemt ved hjælp af Röntgen-diffraktion. Herved er nedenstående struktur for thiourea-S,S-dioxid bestemt:



Alle N, H, S og C atomer ligger i samme plan. Vinklen mellem dette plan og planet udgjort af OSO er 65° .

5-5 *Opskriv Lewis-strukturer/resonansformer, som er i overensstemmelse med den ovenfor bestemte geometriske struktur.*

Country: Denmark	Language: Danish
-------------------------	-------------------------

Problem 6: Basegrad i vandige opløsninger og opløselighed af CO₂

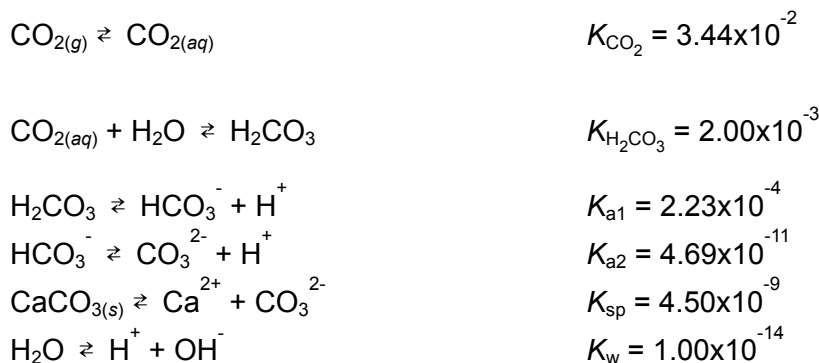
Total Scores: 40 points

	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-7	6-8
Points	4	4	6	6	4	6	6	4

En vandig opløsnings evne til at neutralisere H⁺-ioner kaldes basegrad. Begrebet basegrad har stor betydning, når man arbejder med kemiske og biologiske forhold i vand. Generelt er følgende basiske ioner årsagen til basegraden i vand: HCO₃⁻, CO₃²⁻, and OH⁻. Ved pH over 7 betyder koncentrationen af H⁺ meget lidt for basegraden. Den totale basegrad i en opløsning (hvor ionerne HCO₃⁻, CO₃²⁻, and OH⁻ alene er ansvarlige for basegraden) kan udtrykkes ved følgende formel:

$$\text{basegrad} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Forskellige stoffers bidrag til basegraden afhænger af pH. Nedenfor er vist relevante reaktionsskemaer og ligevægtkonstanter ved 298 K:



6-1 Overfladevand (fra åer eller søer) vil generelt indholde opløst CO₂. Forholdet mellem ionerne [H₂CO₃] : [HCO₃⁻] : [CO₃²⁻] i en prøve af overfladevand med [H⁺] = 1.00 × 10⁻⁷ M kan udtrykkes ved:

(a) : 1.00 : (b) .

Beregn (a) og (b) og vis alle dine mellemregninger.

6-2 Atmosfærens indhold af gassen CO₂ kan betragtes som en bidrager til basegraden i vand, hvis vandet er i kontakt med luften. Beregn koncentrationen af CO_{2(aq)} (mol/L) i overfladevand, som er i ligevægt med uforurennet luft. Det antages at trykket er 1.01 × 10⁵ Pa og temperaturen er 298 K. Indholdet af CO₂ er 0.0360%

Country: Denmark

Language: Danish

(stofmængdeforholdet). Husk at vise dine beregning.

(Antag at standardtrykket er 1.01×10^5 Pa)

Hvis du ikke kan løse ovenstående opgave, kan du i de følgende beregninger antage at koncentrationen af $\text{CO}_2(\text{aq})$ er 1.11×10^{-5} M

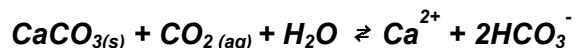
Opløseligheden S af CO_2 i vand kan defineres som $S = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$.
Opløseligheden af atmosfærisk CO_2 i vand, som er i ligevægt med uforurenat vand ved 298 K og trykket 1.01×10^5 Pa vil være variere med basegraden.

6-3 Bestem opløseligheden S (mol/L) af atmosfærisk CO_2 i overfladevand.

Du kan se bort fra vands autoprotolyse. Husk at vise dine beregning.

6-4 Bestem opløseligheden S (mol/L) af atmosfærisk CO_2 i vand, som fra starten indeholder 1.00×10^{-3} mol/L NaOH. Husk at vise dine beregning.

Hvis uforurenat luft er i ligevægt med overfladevand ved 298 K og 1.01×10^5 Pa mættet med CaCO_3 , har følgende ligevægt indstillet sig:



6-5 Beregn ligevægtskonstanten for ovenstående reaktion. Husk at vise dine beregning.

Hvis du ikke kan løse ovenstående opgave, kan du i de følgende beregninger antage at ligevægtskonstanten er $K_{\text{eq}} = 5.00 \times 10^{-5}$

Country: Denmark	Language: Danish
-------------------------	-------------------------

6-6 Beregn koncentrationen af Ca^{2+} (mg/L) i en opløsning af overfladevand, som er mættet med CaCO_3 og som er i ligevægt med atmosfærisk CO_2 . Husk at vise dine beregning.

Hvis du ikke kan løse ovenstående opgave, kan du i de følgende beregninger antage at koncentrationen af $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$ er 40,1 mg/L .
--

6-7 Bestem basegraden (mol/L) i ovenstående opløsning. Husk at vise dine beregning.

6-8 I en underjordisk sø, som er mættet med CaCO_3 , er der et højt indhold af opløst CO_2 . Koncentrationen af Ca^{2+} i denne sø er bestemt til 100 mg/L (meget høj værdi). Antag at søen og luften udgør et lukket system. Bestem partialtrykket af CO_2 (Pa) for luften over søen når ligevægtene har indstillet sig Husk at vise dine beregning.

Country: Denmark	Language: Danish
-------------------------	-------------------------

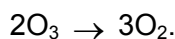
Opgave 7: Reaktionskinesiske beregninger for Ozon

Total Scores: 28 points

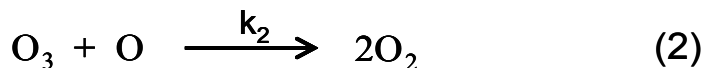
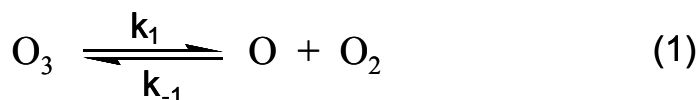
	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5
Points	6	6	6	4	6

Ozon har formelen O_3 . Ozon forekommer naturligt i stratosfæren, hvor det beskytter Jorden med den livstruende ultraviolette stråling. Når ozon absorberer ultraviolet lys omdannes det til dioxygen-molekyler.

Totalreaktionen for nedbrydning af ozon er:



En af de formodede mekanismer for nedbrydningen er:



hvor k_1 , k_{-1} , and k_2 er hastighedskonstanter.

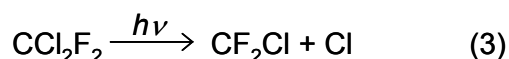
7-1 Med udgangspunkt i ovenstående mekanisme skal du opskrive differentialligningerne for tilvæksten af henholdsvis O_3 , O_2 , and O som funktion af tiden. Antag at trin 2 irreversibel.

7-2 Du kan simplificere differentialligningen ved følgende antagelse. Antag, at koncentrationen af atomart oxygen, O atomer, opnår ligevægtsværdien meget hurtigt. Koncentrationen af atomart oxygen, O , kan derfor findes ved hjælp af reaktionsbrøken (ligevægtskonstanten) for reaktion 1. Reaktion 2 er det hastighedsbestemmende trin. Opskriv under disse betingelser hastighedsudtrykket for nedbrydningen af O_3 som funktion af koncentrationerne af O_2 and O_3 .

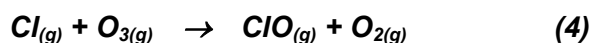
7-3 Ofte anvender man også den antagelse, at dannelsen og forbruget af atomart oxygen er lige stort (dette kaldes steady state). Ved denne antagelse gælder følgende: $d[O]/dt = 0$.

Vis at:
$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$
 Husk alle mellemregninger.

I den øvre atmosfære kan nedbrydningen af ozon ($2O_3 \rightarrow 3O_2$) katalyseres af forskellige typer Freon. For eksempel vil CCl_2F_2 (Freon-12) i den øvre atmosfære nedbrydes af ultraviolet lys og danne atomart chlor ved følgende reaktion:



7-4 Atomart chlor kan fungere som katalysator for nedbrydning ozon. Det første langsomme trin ved nedbrydningen af ozon kunne være følgende:



Det antages at nedbrydningen foregår i to trin. Foreslå en reaktionsligning for andet trin i mekanismen.

7-5 Aktiveringenergien for den chlor-katalyserede nedbrydning af ozon er 2,1 kJ/mol, mens aktiveringenergien uden katalysator er 14,0 kJ/mol. Bestem forholdet mellem hastighedskonstanterne for den katalyserede og den ikke katalyserede nedbrydning af ozon ved 25 °C. Antag at den præeksponentielle faktor er den samme for begge reaktioner.

Country: Denmark	Language: Danish
-------------------------	-------------------------

Opgave 8: Proteinfolding

Total Scores: 26 points

	8-1	8-2	8-3	8-4	8-5	8-6	8-7
Points	2	2	6	4	4	2	6

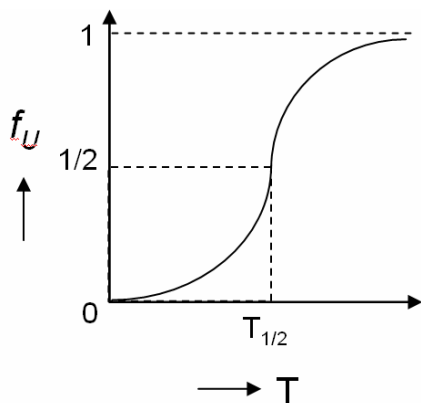
De fleste proteiner eksisterer normalt kun i to former, den native form (N) og en udfoldet eller udstrakt form (U). Den udfoldede form dannes når man med varme eller kemikalier påvirker proteinerne til at denaturere uden nævneværdige intermediater. Således kan foldning-udfoldning beskrives ved følgende simple reaktion:



hvor N er den foldede/native form og U den udfoldede/denaturerede form af proteinet. $K(T)$ er ligevægtskonstanten for reaktionen ved temperaturen T (i Kelvin).

- 8-1** *Hvad er ligevægtskonstanten for reaktionen, når den native form og den udfoldede form er tilstæde i lige store mængder ved ligevægt?*
- 8-2** *Hvad er standard Gibbs-energien ($\Delta G^\circ(T)$) for reaktionen, når den native form og den udfoldede form er tilstæde i lige store mængder ved ligevægt? Husk enhed!*
- 8-3** *Koncentrationerne ved ligevægt af N og U udtrykkes ved henholdsvis $(C_N)_{eq}$ and $(C_U)_{eq}$, mens C er den totale koncentration af proteinet. Andelen f_u af den totale mængde protein, der er udfoldet kan så beregnes ved $f_u = (C_U)_{eq}/C$. Angiv et udtryk for f_u som funktion af ligevægtskonstanten K. Vis alle dine mellemregninger.*

Når et protein denatureres ved at hæve temperaturen, stiger andelen af udfoldet protein med stigende temperatur, som vist i figuren nedenfor.



Midtpunktet for denatureringskurven er givet ved $f_U = 1/2$ og $T = T_{1/2}$. $T_{1/2}$ kaldes ofte denatureringstemperaturen. Ved temperaturer over $T_{1/2}$ er f_U større end $1/2$, men f_U er mindre end $1/2$ ved temperaturer lavere end $T_{1/2}$.

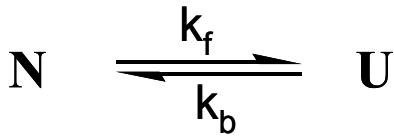
8-4 *Hvad er fortegnet for $\Delta G^\circ(T)$ ved temperaturer under og over $T_{1/2}$. Vælg mellem følgende muligheder:*

- (a) *Negativ både under og over $T_{1/2}$*
- (b) *Positiv både under og over $T_{1/2}$*
- (c) *Positiv under $T_{1/2}$, og negativ over $T_{1/2}$*
- (d) *Negativ under $T_{1/2}$, og positiv over $T_{1/2}$.*

8-5 *Hvordan ændres $\Delta G^\circ(T)$ som funktion af temperaturen for reaktionen, når temperaturen (i) bliver større end $T_{1/2}$ og (ii) bliver mindre end $T_{1/2}$? Vælg mellem følgende muligheder:*

- (a) *Falder i begge tilfælde.*
- (b) *Stiger i begge tilfælde.*
- (c) *Stiger over $T_{1/2}$, men falder under $T_{1/2}$*
- (d) *Falder over $T_{1/2}$, men stiger under $T_{1/2}$*

Kinetikken for udfoldning og refoldning af et protein er blevet et vigtigt forskningsområde. Omskrevet ser reaktionen ud som følger:



hvor k_f og k_b er hastighedskonstanterne for henholdsvis frem og tilbage reaktionerne. Det antages at både frem og tilbage-reaktionen kan beskrives som elementarreaktioner med første ordens kinetik.

8-6 Opskriv sammenhængen mellem ligevægtskonstant K og hastighedskonstanterne k_f og k_b for ovenstående simple reaktion

8-7 Udled og opskriv hastighedsudtrykket: dC_U/dt som funktion af hastighedskonstanter, C_U og $(C_U)_{eq}$ og kun disse.