

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
SEKTIONEN FÖR KEMI- OCH BIOTEKNIK

Tentamen i Kemi med Biokemi för K1 och Bt1 (KOO041) samt i Kemi för Kf1 (KOO081) med tillval Biokemi (KBB045) måndag 050314 08.30-13.30 (5 timmar)

Examinator: Lars Öhrström tel. 2871

Hjälpmedel: Egna skrivdon och kalkylator, valfri upplaga av: P. Atkins, L. Jones, *Chemical Principles*, Freeman&Co, G. Solomons, C. Fryhle, *Organic Chemistry*, Wiley, och C. K. Mathews, K. E. van Holde, K. G. Ahern, *Biochemistry* Addison-Wesley-Longman, ordbok, lexikon (ej uppslagsbok) samt egenhändigt handskrivna anteckningar.

Skrivningen omfattar 96 poäng med 12 poäng per uppgift. 48 poäng fordras för betyg 3, 62-84 betyg 4, över 84 för betyg 5. Bonuspoäng för labbar, duggor m.m. under läsåret 2004-2005 adderas till resultatet. Dock får maximalt 15 bonuspoäng användas för att höja resultatet från underkänd till godkänd.

Uppställda ekvationer skall motiveras och gjorda approximationer kontrolleras.
Alla svar skall motiveras!

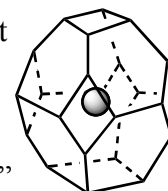
OBS! Det kan vara nödvändigt att hämta faktauppgifter från kursböckerna, **ange då bok och sida** där du hämtat data.

* * * Uppgifterna är inte ordnade i svårighetsordning! * * *

1. 1-Propanol kan under vissa förutsättningar reagera med bromidjoner i en S_N2 reaktion.

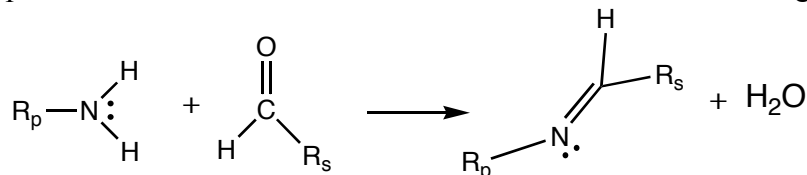
- Vilken produkt bildas?
- Skriv upp en ekvation för bildning av produkten som funktion av tiden.
- Förslå vilka ämnen man behöver blanda ihop för att reaktionen ska ske, och deras funktioner.
- Med liknande reaktionsbetingelser blir det ingen reaktion mellan fluoridjoner och 1-propanol, varför?

2. I NyTeknik kunde man den 2 mars läsa om "metansnöbollar" som ett alternativt sätt att transportera naturgas. De bildas när metan trycks ned i vatten vid 60 bars tryck och är sedan stabila vid atmosfärstryck så länge temperaturen är lägre än -10°C . Vad som bildas är inneslutningsföreningar (s.k. klatrat) t.ex. med 24 vattenmolekyler i form av en "trunkerad oktaeder" med en metanmolekyl i mitten och en vatten i varje hörn, se bild.



- Vad är metans löslighet i vatten vid 60 bar och 20°C ($k_H = 1.48 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$)?
- Vad representerar hörnen och kanterna i figuren i kemiska termer?
- I princip kan man återvinna det mesta av den energi som går åt till kylning och kompression av gaser, men i praktiken förloras en del. Jämför den energi som fås ut vid förbränning av metan med den som behövs för kompression av metan från 1 till 100 bar.
- Hur kan existensen av dessa "burar" hjälpa oss att förstå proteinveckning?

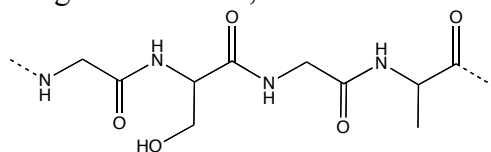
3. När man vill ha fin brun yta på t.ex. steken (eller smörjer in sig med ”brun utan sol” preparat) utnyttjar man den s.k. Maillardreaktionen. Denna sker vid höga temperaturer mellan fria aminämdar på proteiner och aldehyddelen på vissa sockerarter, se bild (R_p är resten av proteinet och R_s är resten av sockret.) I följande steg omvandlas dessa produkter till ett flertal kväveinnehållande aromatiska föreningar.



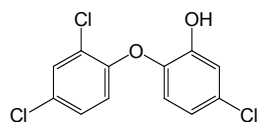
- Föreslå en mekanism för det första steget.
- Om man startar med R_pND_2 vad bör man då få för slags vattenmolekyler? H_2O , D_2O , HDO eller kanske en blandning av dessa? (Vi antar i detta fall att ett eventuellt lösningsmedel inte kan byta protoner med vare sig reaktanter eller produkter.)
- Beskriv den tredimensionella strukturen för slutprodukten.

4. Tvättmedel innehåller många olika slags molekyler med varierande uppgifter.

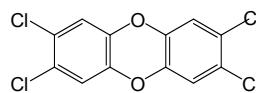
- EDTA kan finnas med och har då som uppgift att ”neutralisera” hårt vatten. Hur går detta till?
- Till vittvättmedel är ofta olika peroxider, t.ex. natriumperkarbonat, $Na_2CO_3 \cdot H_2O_2$ tillsatta, förklara varför.
- De olika *tensider* ofta i form av anjoner av fettsyror som $C_{15}H_{31}COO^-$, som också finns med kan tänkas vara mera effektiva på fettfläckar än på proteinfläckar, varför?
- Olika enzymer kan också vara med, och dessa tvättmedel är olämpliga att använda då t.ex. polymeren nedan ingår i materialet, varför?



5. Triclosan är handelsnamnet på en antibakteriell substans med ett mycket stort (alltför stort?) användningsområde, t.ex. tandkräm och ”luktfria” strumpor.



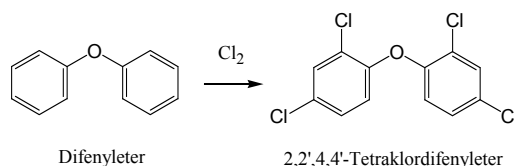
Triclosan



TCDD

Mindre bra är att triclosan har en viss likhet med TCDD eller 2,3,6,7-tetraklordibensodioxin (”dioxin”), ett av de giftigaste syntetiska ämnen som framställts. Vi ska nu undersöka några av riskerna med triclosanhanteringen.

Triclosan kan framställas från 2,2',4,4'-tetraklordifenyleter, och den föreningen kan i sin tur fås som huvudprodukt vid kontrollerad klorering av difenyleter:



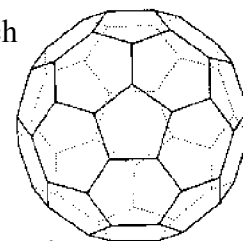
a) Vilka andra tetraklordifenyleter-isomerer förväntar du dig att finna som biprodukter? Bildas några som har liknande substitutionsmönster som TCDD?

Vi måste också ta hänsyn till att triclosan oavsiktligt kan råka ut för elektrofil aromatisk klorering ute i samhället, t.ex. när triclosan i de badandes deodoranter kommer i kontakt med klorret i bassängvattnet på Valhalla. Kan sådana processer ge upphov till TCDD-liknande miljögifter?

b) Vilken struktur förväntar du dig på huvudprodukten från reaktionen av triclosan med Cl_2 i molförhållandet 1:1?

c) Ange strukturen på en mono-klorsubstituerad triclosan som du absolut inte förväntar dig att finna i reaktionsblandningen i b).

6. Buckminsterfullerenen C_{60} är en tredje form av kol (utöver grafit och diamant) som har intressanta egenskaper. Ett exempel är att kristaller av ren C_{60} (fcc, enhetscellens längd 14.11 Å) dopade med kaliumatomer blir supraledande. Speciellt bra är stökiometrin K_3C_{60} , som också är av fcc-typ med nästan identisk storlek på enhetscellen (14.24 Å). (Stephens et al. *Nature* 351, 632)



a) Beräkna den förväntade densiteten för C_{60} -kristallen, samt storleken på kolbollarna.

b) Förklara (utifrån ett packningsresonemang) hur K_3C_{60} kan bilda en fcc-kristall med nästan samma enhetscells som fås då C_{60} packas själv.

c) Förbränningsentalpin för C_{60} är $\Delta H_c^\circ = -25970 \text{ kJ/mol}$ (25°C ; Xu et al. *J. Chem Thermodyn* 28, 1115). Vidare visar kristallstrukturen att både sex- och fem-ringarna i C_{60} är plana. Beräkna huruvida C_{60} är stabilare eller instabilare än motsvarande antal kolatomer i grafit, och förklara skillnaden kvalitativt (d.v.s. med avseende på tecknet) med VSEPR. I Lewisstrukturen (ej utritad) deltar varje kolatom i en dubbel- och två enkelbindningar.

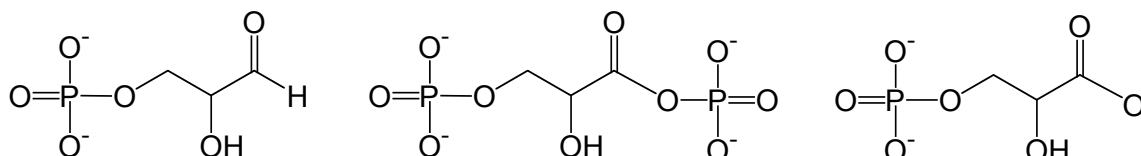
7. Erin Brokovich blev allmänt känd genom filmen med samma namn, där hon spelas av Julia Roberts. Erin hjälpte till att avslöja att PG&E hade förorenat dricksvatten i Hinkley, Kalifornien med Cr(VI) , som en kemiprofessor i filmen påstod vara mycket cancerogent jämfört med till exempel Cr(III) .

a) Experimentellt har man funnit att Cr^{3+} binder till DNA men inte $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. (Arakawa et al *J. Biol. Chem* 275, 10150). Hur stämmer detta resultat med den dominerande växelverkan man förväntar sig mellan dessa joner och DNA, och hur stämmer det med hypotesen om att Cr(VI) , är mest cancerogent?

b) Troligen är den mest sannolika cancerogena kromformen en Cr(V) -intermediär som bildas i cellen då $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ omvandlas till Cr^{3+} , till exempel med hjälp av intracellulärt cystein, som då bildar cystin. (Om cystein skrivs A-SH är cystin A-S-S-A). Skriv en balanserad reaktionsformel för den fullständiga omvandlingen av $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ till Cr^{3+} m.h.a. cystein, och redogör för vilka komponenter som reduceras och oxideras.

c) När Cr^{3+} binder till DNA-molekyler bildas kompakta DNA-nystan om Cr^{3+} -koncentrationen överstiger 2 mM. Denna typ av kompaktering provas som en metod att kompaktera DNA för transport in i cellen. Hur många gram cystein behöver tillsättas, för att inducera DNA-kondensationen i 5 ml av en DNA-lösning som innehåller 5mM $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (och inget Cr^{3+}) ?

8. I glykolysen sker oxidationen av glyceraldehyd-3-fosfat (G3P) till 3-fosfoglycerat (3PG) i två steg *via* den reaktiva intermediären 1,3-bis-fosfoglycerat (BPG). Reaktionerna är kopplade till syntes av ATP: dels direkt i steg 2, dels indirekt när återbildningen av oxidationsmedlet NAD^+ (nikotinamid-adenin-dinukleotid), genom oxidation med syre i mitokondrierna, driver ett ATP-syntetas (steg 3).



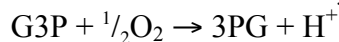
Glyceraldehyd-3-fosfat
G3P

1,3-Bis-fosfoglycerat
BPG

3-Fosfoglycerat
3PG

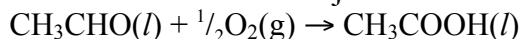
- | | |
|---|--|
| 1) $\text{G3P} + \text{NAD}^+ + \text{P}_i \rightarrow \text{BPG} + \text{NADH} + \text{H}^+$ | $\Delta G^{\circ\prime} = +6 \text{ kJ/mol}$ |
| 2) $\text{BPG} + \text{ADP} \rightarrow \text{3PG} + \text{ATP}$ | $\Delta G^{\circ\prime} = -19 \text{ kJ/mol}$ |
| 3) $\text{NADH} + 4\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 3\text{ADP} + 3\text{P}_i \rightarrow \text{NAD}^+ + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{ATP}$ | $\Delta G^{\circ\prime} = -127 \text{ kJ/mol}$ |
| 4) $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ADP} + \text{P}_i + \text{H}^+$ | $\Delta G^{\circ\prime} = -31 \text{ kJ/mol}$ |

a) Räkna ut $\Delta G^{\circ\prime}$ för den direkta oxidationen av G3P med syre till 3PG:

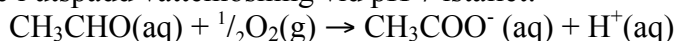


Hur stor andel av denna fria energiändring sparas i form av ATP, dvs vad är effektiviteten i de här stegen i glykolysen?

b) Använd data i Appendix 2 i A&J för att räkna ut ΔG° (vid 298K), ΔH° och ΔS° för oxidationen av ren flytande etanal $\text{CH}_3\text{CHO}(l)$ med syrgas till ren flytande ättiksyra $\text{CH}_3\text{COOH}(l)$. Är denna reaktion exoterm eller ej?



c) Apostrofen på $\Delta G^{\circ\prime}$ betyder att standardtillståndet är vattenlösning vid pH 7 (se sid. 77-78 i Mathews). Diskutera kvalitativt hur ΔG° för reaktionen skulle påverkas, om den skedde i utspädd vattenlösning vid pH 7 istället:



SVAR:

1

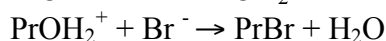
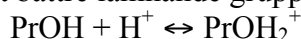
a) Svar: 1-Brompropan (n-propylbromid)

b) S_N2 reaktionen $\text{PrOH} + \text{Br}^- \rightarrow \text{PrBr} + \text{OH}^-$ är en elementreaktion (ingen intermediär) så $[\text{PrOH}]_0 = [\text{PrOH}]_t + [\text{PrBr}]_t$ där $[\text{PrOH}]_t$ är koncentrationen vid tiden t och $[\text{PrOH}]_0$ koncentrationen vid reaktionsstart ($t=0$).

Svar: $d[\text{PrBr}]_t/dt = -d[\text{PrOH}]_t/dt = k[\text{PrOH}]_t[\text{Br}^-]_t$. Om $[\text{PrOH}]_0 = [\text{Br}^-]_0$ går hastighetsekvationen lätt att integrera:

$$1/[\text{PrOH}]_t = 1/[\text{PrOH}]_0 + kt$$

c) Jämvikten $\text{PrOH} + \text{Br}^- \leftrightarrow \text{PrBr} + \text{OH}^-$ är förstås mycket starkt förskjuten åt vänster (den "vanliga" S_N2 reaktionen mellan propylbromid och hydroxidjon), men genom att låta hydroxidjonerna reagera med vätejoner borde jämvikten kunna förskjutas åt höger. Hög vätejonkoncentration kan dessutom protonera propanolen så att den får en mycket bättre lämnande grupp (vatten!) och reaktionen går fortare:



Vätebromid HBr är en stark syra, som därför kan bidra med både väte- och bromidjoner, och vi kan skriva reaktionen:



d) Reaktionen $\text{PrOH} + \text{HF} \rightarrow \text{PrF} + \text{H}_2\text{O}$ sker ej därför att HF är en mycket svagare syra än HBr och ger mycket låga koncentrationer av fria väte- och fluoridjoner (HF pK_a 3.45, Tabell 10.1 A&J sid. 376, Tabell 10.3 sid. 378). Dessutom är F^- en sämre nukleofil än Br^- i protiska lösningsmedel (S&F. s.263)

2

a) Henrys lag

$$s = k_H P$$

säger att en gas löslighet s (här som koncentration: mol gas per liter lösning) är proportionell mot dess partialtryck P . Proportionalitetskonstanten k_H brukar kallas Henrys konstant och beror på gasen, lösningsmedlet och temperaturen (Avsnitt 8.10 A&J sid. 295).

$$s (\text{metan i vatten, } 20^\circ\text{C}) = 1.48 \cdot 10^{-5} \cdot 60 / 1.01325 = \underline{8.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}$$

b) Metan är så liten att vattenmolekylerna i hörnen på buren borde kunna komma åt att vätebinda till varandra.

Svar: Hörnen är vattnets syreatomer O, kanterna är vätebindningarna $\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$ eller $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$.

c) Metans förbränningsentalpi: -890 kJ/mol.

En reversibel process ger en undre (men ouppnåelig) gräns för det minsta arbete som krävs för att utföra en isoterm kompression av en mol ideal gas från volym V_1 till V_2 :

$$w = -RT \ln(V_2/V_1) \quad (\text{Ekvation 5, A\&J sid 203})$$

och eftersom $P_1 V_1 = P_2 V_2 = RT$

$$w = +RT \ln(P_2/P_1) = 8.314 \cdot 293 \cdot \ln(100/1) = \underline{+11.2 \text{ kJ}}$$

Arbetet som krävs för en isoterm, irreversibel kompression av en mol ideal gas med konstant yttre tryck $P_{\text{ex}} = P_2$ får man genom integrering av $dw = -P_{\text{ex}} dV$ (A&J sid 203):

$$w = -P_2(V_2 - V_1) = -P_2 V_2 (1 - V_1/V_2) = RT(P_2/P_1 - 1) = \underline{+241 \text{ kJ}}$$

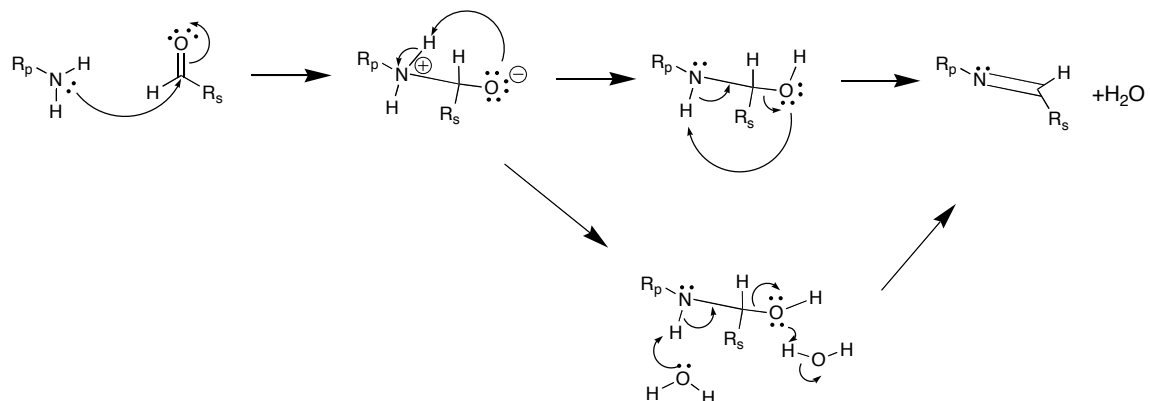
Den irreversibla kompressionen kräver mycket mera energi, men den är också idiotiskt utförd och verklig, realistisk process i ett par steg skulle ligga närmare värdet för den reversibla processen.

d) När ett protein är oveckat är hela proteinkedjan lika exponerad vatten, och vid hydrofoba aminosyrs sidokedjor måste vattnet ordna sig på liknande sätt som i burarna. När proteinet veckar sig frigörs detta ordnade vatten och entropin ökar, vilket gör veckningen termodynamiskt fördelaktigt.

än mer positivt, men å andra sidan blir ΔG° mer negativt.

3

a) Det viktiga här är att se att det blir en nukleofil attack på karbonylkolet med det fria elektronparet från kvävet.



b) D_2O om bägge protonerna kommer från proteinet enligt översta mekanismen, DHO om vatten finns närvarande och reagerar enligt nedersta mekanismen.

c) Geometrin kring dubbelbindningen blir plan med 120° vinklar. Något större vinkel R_p-N-C .

4.a) $EDTA^{4-}$ har många fria elektronpar och kan agera lewisbas mot lewisyror som t.ex. Mg^{2+} och Ca^{2+} och bilda $CaEDTA^{2-}$ och $MgEDTA^{2-}$ och på detta sätt ta hand om de "hårda" metalljonerna. (Vi säger att de "komplexbinder")

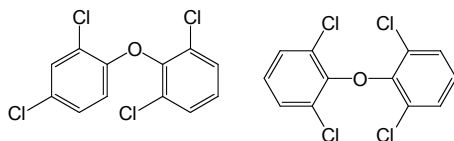
b) De är oxidationsmedel och kan oxidera bort eller bleka fläckar.

c) Lika löser lika, fettfläckar består också av långa kolvätekedjor. Proteiner däremot innehåller många polära och laddade grupper och gömmer sig inte gärna inuti de tensidmiceller som bildas.

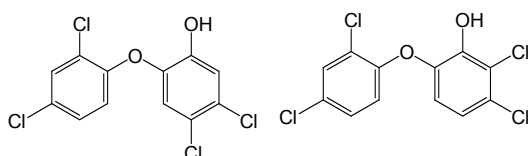
d) En uppgift som enzymen kan tänkas ha är att hydrolysera peptidbindningar för att på så sätt lösa upp proteinfläckar. Eftersom bilden visar en polypeptid, närmare bestämt en typisk bit silke, skulle ju själva tyget på detta sätt också kunna hydrolyseras!

dKf) a och c: Om det finns för mycket protoner så kan lewisbasen EDTA reagera med dessa istället och det samma gäller fettsyraanjonerna som troligen är dåligt lösliga i vatten då det är fria fettsyror.

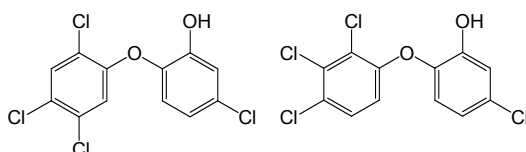
5 a) Eftersom RO- substituenten är (måttligt) aktiverande och *o,p*-dirigerande bildas förutom huvudprodukten följande tetraklorsubstituerade föreningar, men ingen som har samma substitutionsmönster som TCDD:



b) Någon av dessa, där den fjärde klore kommer in *orto* eller *para* till hydroxylgruppen, som är kraftigt aktiverande och *o,p*-dirigerande. Särskilt den vänstra föreningen blir ytligt sett ganska lik TCDD om man vrider den högra ringen ett halvt varv runt dess bindning till etersyret.



c) Dessa är de mest osannolika produkterna, eftersom den fjärde klore kommer in på den minst aktiverade ringen *meta* till den på denna ring mest aktiverande gruppen RO-.



6a)

I en fcc-struktur (Atkins s178) är radien r på de tätpackade enheterna (atomerna, kolbollarna etc) relaterad till sidlängden a på enhetscellen som $r = a/(2\sqrt{2})$ vilket i C_{60} -fallet ger fulleren-radien $r = 4.99 \text{ \AA}$.

Densiteten ρ på kristallen bestäms av att det finns 4 kolbollar per fcc-enhetscell (Atkins s177) som har volymen $V = a^3$, och att varje kolboll väger $m = M(C_{60})/N_A$, dvs

$$\begin{aligned} \rho &= m/V = 4 \cdot M(C_{60}) / [a^3 \cdot N_A] = \\ &= 4 \cdot 60 \cdot 12 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} / [(14.1 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} / \text{mol}] = \\ &= 1703 \text{ kg/m}^3 = 1.7 \text{ g/cm}^3. \end{aligned}$$

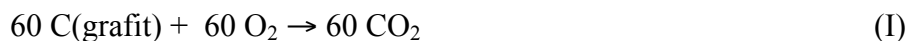
Eftersom storleken på fcc-enhetscellen för K_3C_{60} kristallen är så lik den för fcc-kristallen för ren C_{60} är det rimligt att dess dimensioner också bestäms av packningen av kolbollarna, och att K-atomerna packas i de hål mellan kolbollarna där K-atomerna får plats. Atomradien för K är $r_K = 227 \text{ pm} = 2.3 \text{ \AA}$ (Atkins Tabell i Appendix 2d) så med kolbollsradien $r = 4.99 \text{ \AA}$ fås radie-förhållandet (Atkins s180)

$$\rho = r_K / r = 2.3 / 4.99 = 0.4$$

som är mindre än eller lika med 0.4, vilket innebär att K-atomerna får plats i både de tetraediska (2 per kolboll) och oktraediska (1 per kolboll) hålen i fcc-strukturen (se ZnS-strukturen i Atkins s181). Därmed ryms tre K-atomer per kolboll med bibehållen fcc-struktur, i överensstämmelse med K_3C_{60} -stökiometrin..

6b)

Två molekylers stabilitet kan jämföras genom att beräkna ΔH för reaktioner som ger samma slutprodukt (Solomons kapitel 7.3A). Förbränningsentalpin ΔH_c för 60 kolatomer i grafit är ΔH för reaktionen



så med tabelldata (Atkins Appendix 2A) fås

$$\begin{aligned} \Delta H_c^\circ &= 60\Delta H_f(\text{CO}_2) - [60\Delta H_f(\text{C}(\text{grafit})) - 60\Delta H_f(\text{O}_2)] = \\ &= 60(-393.51) - 0 - 0 = -23610.6 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Alltså frigörs mer energi (värme) då C_{60} brinner upp enligt reaktionen



(ty $\Delta H_c^\circ = -25970 \text{ kJ/mol}$ är mer negativ). Eftersom slutprodukten är densamma i (I) och (II) kan man dra slutsatsen att grafit-formen är stabilare, dvs C_{60} har högre energi än 60 kolatomer i grafit-form.

Kolen grafit (Fig. 5.44 i Atkins) och i C_{60} har tre elektrontätheter (inga fria elektronpar), och skall därmed ha plantrigonal geometri. (Atkins s88 - 90). I grafit är detta uppfyllt eftersom skikten är plana, och det är 120° mellan alla bindningar. I C_{60} är varje ring plan så de tre bindningarna till varje kol måste peka något inåt mot kolbollens centrum. Då kommer elektrontätheterna närmare varandra än vad som är optimalt, och denna extra elektronrepulsion i C_{60} - bindningarna ökar dess energi. Dessutom innehåller C_{60} femringar som grafit saknar, och som är mindre optimala än sex-ringarna pga av att bindningsvinklarna avviker från 120° . Av dessa två anledningar får C_{60} en högre energi än 60 kolatomer i grafit..

7a)

DNA har negativa laddningar på varje fosfat-grupp. Eftersom både Cr^{3+} och $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ är joner, så är den dominerande växelverkan med DNA av jon-jon-typ (störst energi i Atkins Tabell 5.1, s162), som blir attraktiv för Cr^{3+} men repulsiv för $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ enligt Coulombs lag (Atkins eq 5.1). Detta förklarar varför Cr^{3+} binder till DNA men $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ inte gör det. Det stämmer dock dåligt med hypotesen att $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (som svarar mot Cr(VI)) är mer cancerogen än Cr^{3+} som svarar mot Cr(III), i varje fall om bindning till DNA är en förutsättning för att ett ämne skall vara cancerogent (som t.ex. är fallet med etidiumbromid).

7b)

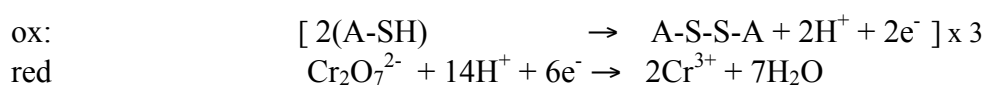
Aha!, det är inte $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ själv som är cancerogen, utan troligen en intracellulär reduktions-produkt Cr(V). I vårt specifika fall reduceras $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ till Cr^{3+} , genom att cystein oxideras till cystin. Detta kan inses på åtminstone två sätt (Strukturen för

cystein finns på s722 i Atkins, både cystein och cystin behandlas av Solomons på s1169)

1). Syre- och väte-transfer (Solomons s540). $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ förlorar syre då det omvandlas till Cr^{3+} (dvs reduktion), medan cystein (A-SH) förlorar väten då cystin (A-S-S-A) bildas, dvs cystein oxideras.

2) Oxidationstal (Atkins sF75). I $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ har krom oxidations-talet VI (ty syre är -II) och i Cr^{3+} är det +III, dvs oxidationstalet sjunker för krom vilket innebär reduktion. Då cystein övergår i cystin förändras bara gruppen -SH (A-gruppen är densamma). I A-SH har S oxidationstalet (I), ty väte har +I och A-delen är neutral, medan i A-S-S-A har svavel oxidationstalet 0 ty cystin är neutral. Alltså oxideras cystein till cystin.

Balansering



2c)

För att få den nödvändiga Cr^{3+} - koncentrationen $[\text{Cr}^{3+}] = 2 \text{ mM}$ krävs $n = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol Cr}^{3+}$. Den balanserade reaktionen (*) ger att det kräver n_{cys} mol cystein (A-SH), där

$$n_{\text{cys}} / 6 = n/2, \text{ dvs } n_{\text{cys}} = 3n$$

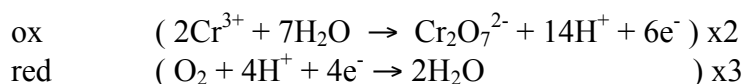
vilket motsvarar en massa m cystein (med molekylvikten $M_{\text{cys}} = 121.156 \text{ g/mol}$) där

$$m = n_{\text{cys}} M_{\text{cys}} = 3n \cdot M_{\text{cys}} = 3 \cdot 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 121.156 \text{ g/mol} = 0.003635 \text{ g} = 3.6$$

mg

Uppgift 7 Kf

7a)



Antag temperaturen 25°C . Data ur tabell 2A i Atkins och bifogad tabell för joner.

Vid standardtillstånd, dvs alla koncentrationer $c^\circ = 1 \text{ M}$ och $p(\text{O}_2) = p^\circ = 1 \text{ bar}$.

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= 2\Delta G_f^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) + 16 \Delta G_f^\circ(\text{H}^+) - [4\Delta G_f^\circ(\text{Cr}^{3+}) + 3\Delta G_f^\circ(\text{O}_2) + \\ &8\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] \\ &= 2(-1301) + 16 \cdot 0 - 4(-205) - 3 \cdot 0 - 8(-237.13) = +115.04 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

dvs ej spontan.

Vid pH = 7, dvs $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M}$ ger Atkins ekvation (7) sid 336

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

där

$$Q = ([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/c^\circ)^2 \cdot ([\text{H}^+]/c^\circ)^{16} \cdot ([\text{Cr}^{3+}]/c^\circ)^{-4} \cdot (p(\text{O}_2)/p^\circ)^{-3} \cdot ([\text{H}_2\text{O}]/c^\circ)^{-8} =$$

$$= (c^\circ/c^\circ)^2 \cdot (10^{-7}\text{M}/c^\circ)^{16} \cdot (c^\circ/c^\circ)^{-4} \cdot (p^\circ/p^\circ)^{-3} \cdot (c^\circ/c^\circ)^{-8} = (10^{-7})^{16}$$

och

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + 8.314 \text{ JK}^{-1}/\text{mol} \cdot 298\text{K} \cdot 16 \ln(10^{-7}) =$$

$$= +115.04 \text{ kJ/mol} + (-639 \text{ kJ/mol}) = -523 \text{ kJ/mol}$$

dvs spontan.

Enligt dessa beräkningar är Cr^{3+} stabilt mot syreoxidation vid standardtillstånd (pH 0), men inte vid pH 7.

7b)

Då Si^{4+} byts ut mot Na^+ får ytan på lerpartiklarna en negativ netto-laddning. Cr^{3+} kan därför förväntas adsorbera (jon-jon), men $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ repelleras och förblir i lösning.

8 (Kemi med biokemi)

a) Reaktionen är summan av de tre första plus fyra gånger den sista:

$$\Delta G^\circ = 6 + (-19) + (-127) + 4 \cdot (-31) = -264 \text{ kJ/mol.}$$

Effektiviteten är $(4 \cdot 31)/264 = 0.47$ eller 47%. Inte illa!

b) $\Delta G^\circ = -389.9 - (-128.12) - 0 = -261.78 \text{ kJ/mol.}$ Bra likt!

$$\Delta H^\circ = -484.5 - (-192.3) - 0 = -292.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = 159.8 - 160.2 - 0.5 \cdot 205.14 = -102.97 \text{ J/mol K}$$

Reaktionen är spontan pga av att den är exoterm.

c) Eftersom reaktionen i b) är kopplad till en syra-basjämvikt, som är starkt förskjuten åt vänster vid pH 0 (det vanliga standardtillståndet då $[\text{H}^+] = 1\text{M}$) men starkt förskjuten åt höger vid pH 7 (pK_A för ättiksyra är 4.75) blir ΔG° för reaktionen än mer positivt, men å andra sidan blir ΔG° mer negativt.

(Kemi)

$$a) \Delta G^\circ = -237.13 - 128.12 - (-174.78) - 0 = -190.44 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta H^\circ = -285.83 - 192.30 - (-277.69) - 0 = -200.44 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta S^\circ = 69.91 + 160.2 - 160.7 - (205.14) = -33.12 \text{ J/mol K.}$$

$$b) \Delta G^\circ = -228.57 - 128.86 - (-168.49) - 0 = -188.94 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta H^\circ = -241.82 - 166.19 - (-235.10) - 0 = -172.91 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta S^\circ = 188.83 + 250.3 - 282.70 - (205.14) = 53.86 \text{ J/mol K.}$$

$$c) \Delta G^\circ = -389.9 - (-128.12) - 0 = -261.78 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta H^\circ = -484.5 - (-192.3) - 0 = -292.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = 159.8 - 160.2 - 0.5 \cdot 205.14 = -102.97 \text{ J/mol K}$$

c) Eftersom reaktionen i b) är kopplad till en syra-basjämvikt, som är starkt förskjuten åt vänster vid pH 0 (det vanliga standardtillståndet då $[H^+] = 1M$) men starkt förskjuten åt höger vid pH 7 (pK_A för ättiksyra är 4.75) blir ΔG° för reaktionen än mer positivt, men å andra sidan blir ΔG° mer negativt.