

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
SEKTIONEN FÖR KEMI- OCH BIOTEKNIK

Tentamen i Kemi för Kf1 (KOO081) (även med tillval biokemi KOK045)
måndag 070312 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 2006-2007 adderas till resultatet. Får man 47 tentamenspoäng eller färre får maximalt 15 bonuspoäng användas.

Alla svar och uppställda ekvationer skall motiveras och gjorda approximationer kontrolleras.

Notera att vissa tal är av "öppen" karaktär och testar förmågan att föra kemiska resonemang. Således kan även lösningar som avviker från dem som senare ges ge många eller t.o.m. full poäng!

OBS! När du tar faktauppgifter från kursböckerna, **ange då bok och sida** där du hämtat data.

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

1. Salpetersyrslighet HNO_2 ("nitrous acid") är en svag och instabil syra, som i vattenlösning delvis sönderfaller till H_2O och de gasformiga kväveoxiderna NO och NO_2 . Salterna till HNO_2 kallas nitrit och har teknisk användning i t.ex. färg- och charkindustrin.

a) Skriv en balanserad reaktionsformel för sönderfallsreaktionen.

b) Använd denna reaktionsformeln för att beräkna partialtrycket av NO och NO_2 över en lösning av 0.01 M HNO_2 (aq) vid 25°C . ΔG°_f för HNO_2 (aq) är -55.6 kJ/mol.

c) Du har en 2 M lösning av natriumnitrit NaNO_2 som du titrerar med syra. Vid vilket pH förväntar du dig att koncentrationen av HNO_2 (A&J tabell 10.1) blir 0.01 M? (Eftersom kväveoxider är frätande och giftiga gaser får man vara försiktig när man surgör nitritlösningar.)

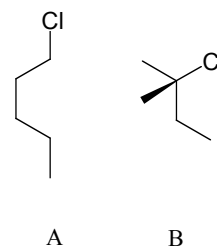
2. Två isomera kloroalkaner A och B fick reagera med metoxidjon CH_3O^- i metanollösning vid 10°C . Koncentrationerna av kloroalkan och metoxidjon var i båda fallen initialt 1 M. Reaktionsförloppet följdes genom att mäta koncentrationen av kloridjoner som funktion av tiden efter blandning och gav följande resultat:

Mätserie I

Tid:	70 s	210 s	500 s
$[\text{Cl}^-]$	0.498 M	0.749 M	0.875 M

Mätserie II

Tid:	1.25 s	2.5 s	5.0 s
$[\text{Cl}^-]$	0.501 M	0.751 M	0.938 M



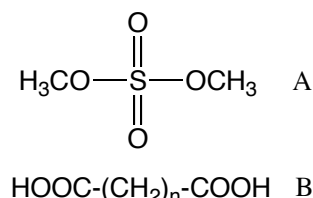
a) Vilken av reaktionerna I och II visar första respektive andra ordningens kinetik?

b) Vilken av reaktionerna I och II hör ihop med vilken kloroalkan A eller B

c) Vilka produkter ger de två reaktionerna upphov till?

d) Bestäm ett approximativt värde på hastighetskonstanterna i de två reaktionerna utgående från reaktionernas halveringstider.

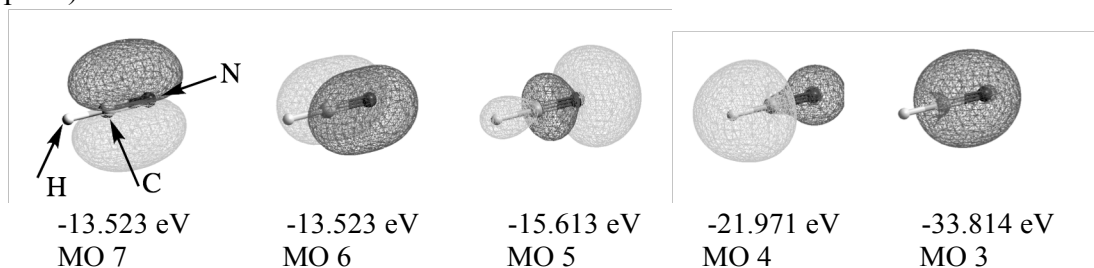
3. Ett företag i Mölndal var för nyligen på GP:s förstasida på grund av att det i deras råvaror förekommit spår av det mycket giftiga ämnet dimetylsulfat (A). Råvaran var en blandning dimetylestrar vilka bl.a. används som lösningsmedel och för att göra nylon. Dimetylsulfatresterna kommer från processen där syror (B, $n=2-4$) förestras i närvaro av NaOH och A.



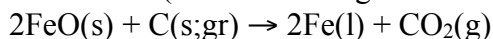
- Visa mekanismen för denna förestring. Observera att detta inte är en klassisk förestring utan en annan reaktionstyp. (Visa på en av de två karboxylsyragrupporna.)
- Dimetylsulfat är ett av de effektivaste metyleringsreagensen som finns. Förklara i termer av den lämnande gruppens egenskaper.
- Varför är metylerande (och alkylerande i allmänhet) reagens så farliga?
- Föreslå en alternativ "grönare" syntesmetod för metylestrarna.

4. Nedan visas de högst besatta molekylorbitalerna och deras energier för HCN.

- Rita en Lewisstruktur för vätecyanid (HCN).
- Klassificera molekylorbitalerna för HCN som σ - eller π -typ.
- Vilken eller vilka molekylorbitaler motsvarar närmast Lewistrukturens fria elektronpar ("lone pair")?



5. Metalliskt järn kan produceras genom att FeO reduceras med hjälp av kol (i grafitform) enligt reaktionen: (som kräver ungefär 1000°C för att vara spontan)



- Om Al(s) skall tillverkas från $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ på analogt sätt, vilken temperatur krävs för att reaktionen skall vara spontan vid standardtillstånd? (Du får anta att ΔH_r° och ΔS_r° är oberoende av temperaturen, och kan bortse från att Al(s) faktiskt smälter vid den beräknade temperaturen).

Istället används elektrolys för att reducera Al_2O_3 till Al(s). Först smälts aluminiumoxiden så att den föreligger som jonerna Al^{3+} och O^{2-} . Motelektroden i elektrolyscellen är en grafitstav, som förbrukas enligt:

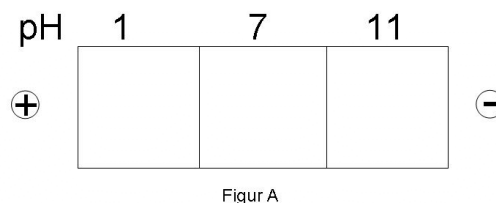


där standardpotentialen för $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{e}^- \rightarrow \text{C}(\text{s};\text{gr}) + 2\text{O}^{2-}$ är $E^\circ = 0.050\text{V}$ vid 25°C .

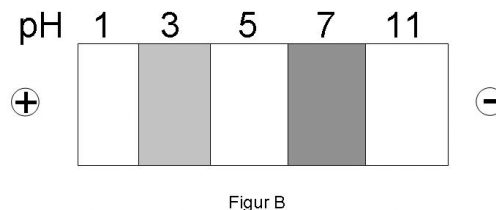
- Vilken är den minsta spänning som behövs (25°C) för att driva reduktionen av Al^{3+} till Al(s) under standardtillstånd, om (*) är motreaktionen i elektrolysen. Skall grafitelektroden kopplas till plus- eller minus-polen på spänningskällan?
- Med en typisk ström på 100 000 A i ett aluminiumverk, hur lång tid tar det att tillverka de 14 g aluminium som behövs för en läskburk?
- Hur mycket elektrisk energi går det åt?

6. Kf med biokemi Isoelektrisk fokusering (IEF) är en elektrofores-metod liknande den du använde på DNA-labben, men nu är pH olika i olika delar av gelen. Iden är att det elektriska fältet ansamlar (fokuserar) en viss typ av molekyl till den gel-del där pH-värdet gör den elektriskt neutral.

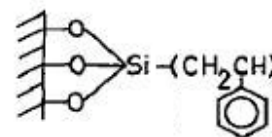
a) Vad är totalladdningen för oligopeptiden $(Ala)_5$ för olika pH mellan 1 och 14? Åt vilket håll skulle den röra sig i de tre olika delarna av gelen i Figur A, där pH-värdena i gelen har markerats, och läget av den positiva och negativa elektroden. Var i gelen kommer $(Ala)_5$ därmed att ansamlas? (I den gel-del där en viss molekyl är neutral så sprids den ut jämnt pga av diffusion) (5p)



b) Gelen i figur B användes för att analysera en blandning av oligopeptiderna $P_1 = AlaAlaGluAlaAla$ och $P_2 = AlaAlaHisAlaAla$. Man fann att oligopeptiderna i blandningen hade ansamlats i två olika delar av gelen enligt figur B, där en starkare grå färg anger högre koncentration. Vilken av de två peptiderna förelåg i högst koncentration i den ursprungliga blandningen? (5p)



6. Kf utan biokemi "Reversed-phase"-kromatografi är en metod att separera till exempel bensen-derivat efter deras polaritet. Provet får passera över en glasyta som gjorts hydrofob med hjälp av inbundna bensenmolekyler. Laddade benserivat fastnar inte på ytan men oladdade gör det.

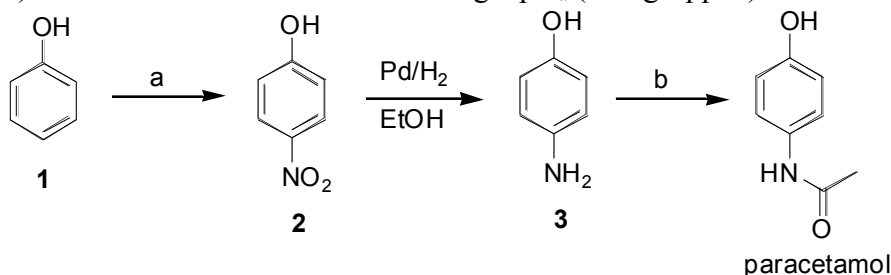


Du vill separera bensensulfonsyra (benzenesulfonic acid), bensoesyra och fenol. Antag att provet först är vid pH 3.

- Vilken av de tre substanserna kommer inte att fastna på ytan?
- För att få av de andra två molekylerna var för sig sköljer du ytan med två buffertar med lämpliga pH. Vilka pH-värden skulle du välja och i vilken ordning skulle du använda dem?
- Föreslå två lämpliga syra-bas-par för att åstadkomma de buffertar du behöver, och ange vad kvoten mellan syra- och bas-koncentrationerna behöver vara för att få de pH-värden du önskar.

7. Fenoler (aromatiska alkoholer) är vanligt förekommande i naturen, och är användbara startmaterial i organisk syntes. Fenol (**1**) kan användas för att tillverka paracetamol.

- Vilka reagens behövs för att omvandla **1** till **2**? Visa med mekanismer vad som händer. Varför bildas just denna isomer (förklara med mekanismer)? Kan någon annan isomer också bildas?
- Föreslå reagens för att omvandla **3** till paracetamol.
- Vilken av fenolerna **2** och **3** har lägst pK_a (OH-gruppen)? Förklara ditt resonemang.



8. Varm luft stiger uppåt och kan ta oförberedda hängglidare med sig högt upp i atmosfären. Man förväntar sig kanske inte att en snabb nedkylning skulle kunna åstadkomma sådana fenomen, men så är faktiskt fallet när regn uppstår i luft med hög luftfuktighet som kylts av snabbt.

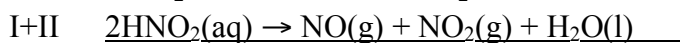
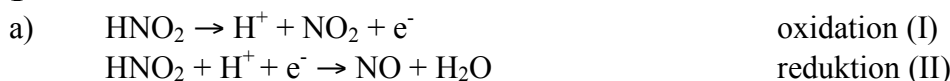
a) Förklara varför varm luft stiger uppåt.

b) Vid 100% luftfuktighet så är luften mättad på vattenånga, d.v.s. reaktionen $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$ är i jämvikt. Vad är partialtrycket av H_2O i luften vid 30°C och 100% luftfuktighet?

c) Förklara med beräkningar hur en snabb nedkylning av luft med hög luftfuktighet kan ge starka uppvindar. Densitetsskillnaden mellan fuktigt och torr luft är i sammanhanget försumbar. Räkna på 1 dm^3 luft vid 760 torr och 10°C som har kvar en luftfuktighet motsvarande 100% vid 30°C . Anta att de bildade vattendropparna håller 10°C .

Lösningar och kortfattade svar

1



(3p)

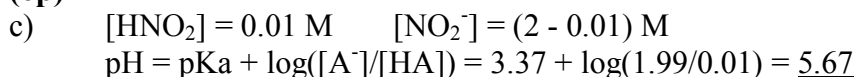
b) $\Delta G^\circ_r = 51.31 + 86.55 - 237.13 - (-2 \cdot 55.6) = 11.76 \text{ kJ/mol}$

$$K = \exp(-\Delta G^\circ_r/RT) = \exp(-11760/8.314 \cdot 298) = 8.7 \cdot 10^{-3}$$

$$K = (P_{\text{NO}}/P^\circ) \cdot (P_{\text{NO}_2}/P^\circ) / (0.01)^2$$

$$P_{\text{NO}} = P_{\text{NO}_2} \Rightarrow P_{\text{NO}} = (0.01 \sqrt{K}) P^\circ = 9.3 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$$

(6p)



(3p)

2

a) T.ex.: för en första ordningens reaktion är halveringstiden densamma oavsett varifrån man börjar mäta (A&J Fig. 13.12), alltså är II av första ordningen och I av andra. (För andra ordningens reaktion fördubblas halveringstid nummer 2). (3p)

b) A (primär kloroalkan) bimolekylär $\text{S}_{\text{N}}2$ -reaktion hör ihop med I.

B (tertiär kloroalkan) unimolekylär $\text{S}_{\text{N}}1$ -reaktion hör ihop med II. (3p)

c) Kloratomerna har ersatts av $-\text{OCH}_3$. (3p)

d) A&J 13.5 ekvation 7 ger $t_{1/2} = \ln 2/k \Rightarrow k_{\text{II}} = \ln 2/t_{1/2} = 0.55 \text{ s}^{-1}$

Ekvation 8a

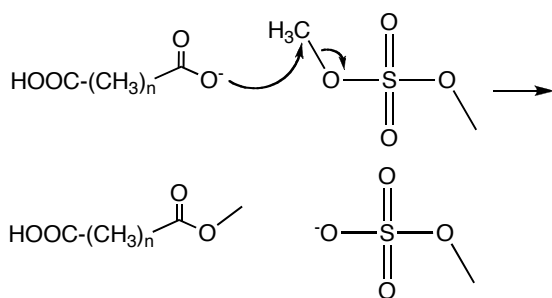
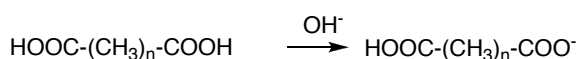
$$1/[A]_t - 1/[A]_0 = kt$$

ger med $[A]_t = [A]_0 / 2$

$$k_{\text{I}} = 1/([A]_0 t_{1/2}) = 0.014 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ (3p)}$$

3.

a) (3p)

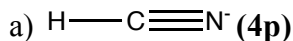


b) Den lämnande gruppen är en svag bas (många syre atomer, resonansformer) (4p)

c) Den kan metylera (alkylera) DNA baserna. (3p)

d) En vanlig förestring med metanol. (2p)

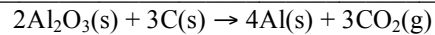
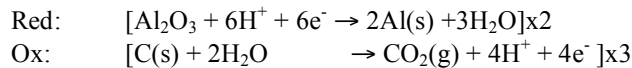
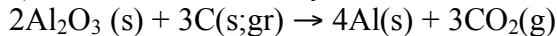
4.



b) MO7 och MO6 är pi resten är sigma (4p)

c) MO5 (4p)

5

a) *Balanserad reaktionsformel* ΔG_r° vid olika T

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{produkter}) - \Delta H_f^\circ(\text{reaktanter}) =$$

$$\begin{aligned} &= 3\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 4\Delta H_f^\circ(\text{Al}(\text{s})) - 2\Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) - 3\Delta H_f^\circ(\text{C}(\text{s};\text{gr})) \\ &= 3 \cdot (-393.51) + 4 \cdot (0) - 2 \cdot (-1675.7) - 3 \cdot (0) = 2170.9 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta S_r^\circ = S_m^\circ(\text{produkter}) - S_m^\circ(\text{reaktanter}) =$$

$$\begin{aligned} &= 3S_m^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 4S_m^\circ(\text{Al}(\text{s})) - 2S_m^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) - 3S_m^\circ(\text{C}(\text{s};\text{gr})) \\ &= 3 \cdot (213.74) + 4 \cdot (28.33) - 2 \cdot (50.92) - 3 \cdot (5.740) = 641.22 \text{ J/K/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ = 2170900 - T \cdot 641.22$$

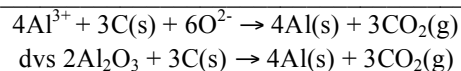
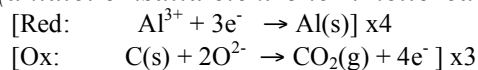
$\Delta G_r^\circ = 0$ då $T = 2170900/641.22 = 3385 \text{ K} \approx 3100 \text{ }^\circ\text{C}$ (och positiv vid lägre T) så bara över denna temperatur är reduktionen av Al_2O_3 med grafit till CO_2 spontan. ($\text{Al}(\text{s})$ smälter vid 660°C).

(5p)

b)

$$E^\circ = E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) - E^\circ(\text{CO}_2/\text{C}, 2\text{O}^{2-}) = 0.050\text{V} - (-1.66\text{V}) = \mathbf{1.71\text{V}}$$

Vid grafit-elektroden skall det ske en oxidation ($\text{C}(\text{s};\text{gr}) + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{e}^-$), så den skall kopplas till plus-polen som drar ut elektroner från grafitstaven (som blir anod). **(3p)**

c) *Bestäm n (antalet omsatta elektroner i nettoreaktionen)*

för denna nettoreaktion är antalet omsatta elektroner $n=12$

Faradays lag

För att producera 4 mol $\text{Al}(\text{s})$ krävs 12 mol elektroner, dvs 1 mol $\text{Al}(\text{s})$ kräver 3 mol e^- .

$$n_{\text{Al}} = \frac{1}{3}n(\text{e}^-) = \frac{1}{3}Q/F = \frac{1}{3}I \cdot t/F, \text{ som ger } t = 3n_{\text{Al}}F/I$$

Eftersom $n_{\text{Al}} = m_{\text{Al}}/M_{\text{Al}}$, så fås tiden t som

$$\begin{aligned} t &= (3 \cdot m_{\text{Al}}/M_{\text{Al}}) \cdot (F/I) = (3 \cdot 14\text{g}/26.98\text{g mol}^{-1}) \cdot (96500\text{As} \cdot \text{mol}^{-1}/100000\text{A}) = \\ &= 1.5 \text{ s. } \mathbf{(3p)} \end{aligned}$$

d) Elektriska energin som krävs är $w_e = EIt = 1.7\text{V} \cdot 100000\text{A} \cdot 1.5\text{s} = 255\,000 \text{ VAs (Ws)}$, dvs $w_e = 250\,000\text{Ws}/3600\text{s/h} = 70 \text{ Wh}$. **(1p)**

6 BIO

a) Laddningen på sidogruppen i alanin (dvs $-\text{CH}_3$) är oberoende av pH, ty det finns inget pK_a för Gly i Matthews Tabell 5.1 (som förväntat eftersom metan varken är syra eller bas). Karboxylgruppen i ena ändan av $(\text{Ala})_5$ -molekylen är deprotonerad (negativt laddad) vid pH över 2.3 (ty $\text{pK}_a = 2.3$ för $\alpha\text{-COOH}$ -gruppen enligt Matthews Tabell 5.1). På analogt sätt är NH_2 -gruppen i andra $(\text{Ala})_5$ -ändan protonerad (positivt laddad) vid $\text{pH} < 9.7$ (ty $\text{pK}_a = 9.7$ för $\alpha\text{-NH}_3^+$ -gruppen). Total-laddningen för $(\text{Ala})_5$ är alltså +1 vid $\text{pH} < 2.3$, noll i intervallet $2.3 < \text{pH} < 9.7$, och -1 för $\text{pH} > 9.7$. Den rör sig alltså åt höger vid pH 1, åt vänster vid pH 10, och är orörlig vid pH7. Den ansamlas därmed i pH-7 delen. **(6p)**

b) Sidokedjan i Glu = Glutaminsyra i P_1 har $pK_a = 4.2$, så sidogruppen blir negativ över pH 4.2. Med hänsyn till ändgrupperna i Ala enligt a), så har P_1 laddningen +1 under pH 2.3 (AlaAlaGluAlaAla^+), noll mellan 2.3 och 4.2 ($^-\text{AlaAlaGluAlaAla}^+$), -1 mellan 4.2 och 9.7 ($^-\text{AlaAlaGlu}^-\text{AlaAla}^+$) och -2 över pH 9.7 ($^-\text{AlaAlaGlu}^-\text{AlaAla}$). Den bör alltså ansamlas i den del av gelen där pH är 3.

Sidokedjan i His = Histidin i P_2 har $pK_a = 6.0$, så sidogruppen är positiv under pH 6.0. P_2 har därmed laddningen +2 under pH 2.3 ($\text{AlaAlaHis}^+\text{AlaAla}^+$), +1 mellan 2.3 och 6.0 ($^-\text{AlaAlaHis}^+\text{AlaAla}^+$), noll mellan 6 och 9.7 ($^-\text{AlaAlaHisAlaAla}^+$) och -1 över pH 9.7 ($^-\text{AlaAlaHisAlaAla}$). Den bör alltså ansamlas i den del av gelen där pH är 7.

Alltså fanns det mest av P_2 . **(6p)**

6Kf

a) bensensulfonsyra har $pK_a = 0.52$, bensoesyra 4.19 och fenol 9.89.

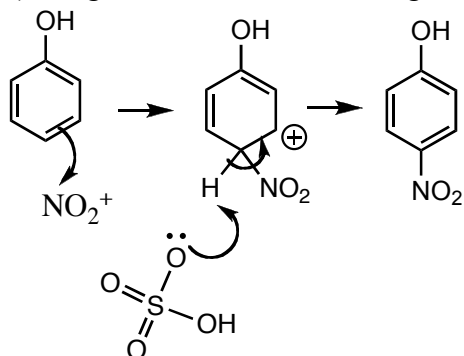
Alltså kommer bara bensensulfonsyra vara laddad vid pH 3, och inte fastna. **(4p)**

b) Om först man skjöljer med en buffert med pH i intervallet 6.2-7.9 kommer minst 99.9% av bensoesyran vara deprotonerad och laddad och lossna, medan mindre än 0.1% av fenolen kommer att vara laddad och stanna kvar. Fenolen fås av med pH rejält över 9.89, säg 12. **(4p)**

c) För första bufferten kan använda lika koncentrationer av $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (som ger $\text{pH} = pK_{a2} = 7.21$), och för den andra lika koncentrationer av $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ (som ger $\text{pH} = pK_{a3} = 12.68$). **(4p)**

7.

a) Reagens: $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ som ger NO_2^+ som elektrofil



Också ortoisomeren kan bildas. **(6p)**

b) CH_3COCl , ättiksyraanhydrid (ättiksyra) **(3p)**

c) NO_2 gruppen är elektron dragande och stabiliserar en negativ laddning **(3p)**

8

a) Varm luft har lägre densitet än kall och stiger därför uppåt. **(2p)**

b) Enl. tabell 8.3 i A&J är ångtrycket för vatten vid 30°C 31.83 torr och detta blir också vattnets partialtryck. Går också att räkna ut med tabelldata. **(2p)**

c) Vi får räkna med två effekter, dels kommer densiteten att minska eftersom vatten kondenserar, dels kommer luften att värmas upp av den avgivna ångbildningsentalpin. Den första effekten är angiven som försumbar så den struntar vi i (densitetskillnaden bli ca 2%).

För en liter har vi kondenserat $n_{\text{H}_2\text{O}} = (31.38 - 9.21) \cdot 1 / (283 \cdot 62.36) = 1.26 \text{ mmol}$ vatten

Vid 25° (blir lite fel, men inte mycket) är ΔH_{vap} för vatten = 44 kJ/mol

Vi kommer alltså att tillföra $1.26 \cdot 10^{-3} \cdot 44 \cdot 10^3 = 55 \text{ J}$ till en liter luft. Den värms då upp och får en ny volym. Uppvärmningen fås genom att räkna på den specifika värmekapaciteten, C , för luft 1.01

$\text{J}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ (A&J tabell 6.2). Vi har densiteten 1.26 g/l och alltså blir $\Delta T = m\cdot\Delta H/C = 1.26\cdot 55/1.01 = 69^\circ\text{C}$.

Den nya volymen får vi genom $V_1/V_2 = T_1/T_2 \Rightarrow V_2 = 1\cdot(283+69)/283 = 1.24 \text{ l}$

Den nya densiteten blir på samma sätt $\rho_1/\rho_2 = V_2/V_1 \Rightarrow \rho_2 = 1.21\cdot 1/1.24 = 0.98 \text{ g/l}$

Slutsats: det blir en stor densitetssänkning och en kraftig uppvind som resultat. **(8p)**

Fast man får erkänna att detta är en rätt hypotetisk räkning, man kan argumentera för att det mesta av den frigjorda värmen stannar i vattendropparna. Dock existerar fenomenet som sådant och räkningen visar tydligt de latent ”krafterna” som finns i luft med hög fuktighet.