

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
INSTITUTIONEN FÖR KEMI- OCH BIOTEKNIK

Tentamen i Kemi för Kf1 (KOO081, även med tillval biokemi KKB045)
tisdag 080311 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, C. K. Mathews, K. E. van Holde, K. G. Ahern, *Biochemistry*, Addison-Wesley-Longman, C. M. Dobson, J. A. Gerrard, A. J. Pratt, *Foundations of Chemical Biology*, Oxford University Press, 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 2007-2008 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. När du tar faktauppgifter från kursböckerna, **ange då bok och sida** där du hämtat data.

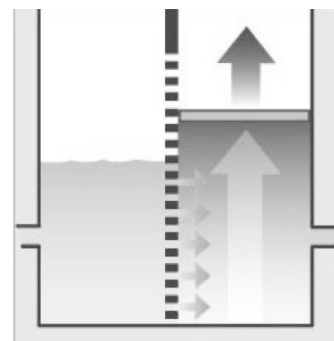
Notera att vissa tal är av "öppen" karaktär och testar förmågan att föra kemiska resonemang. Således kan även lösningar som avviker från dem som senare ges ge många eller t.o.m. full poäng!

OBS! De som har tillval biokemi måste göra biokemialternativet på fråga 5.

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

1. Energifrågan är ständigt aktuell. Det enda riktigt långsiktiga alternativet är att utnyttja solenergin vilket kan ske på många olika sätt som t.ex. solceller eller vindkraft. Ett alternativ för länder med mycket sötvatten är s.k. saltkraft. I Norge bygger Statoil en anläggning i Oslofjorden som ska producera 2-4 kW. Saltkraftverk passar bra att placera efter ett vanligt vattenkraftverk. När vattnets lägesenergi utvunnits med hjälp av vanlig teknik leds den vidare till ett saltkraftverk för att sedan släppas ut i havet.

På Statoils hemsida finns bilden till höger som illustration till saltkraften. Den genombrutna väggen i mitten illustrerar ett semipermeabelt membran, dvs ett membran som bara släpper igenom vattenmolekyler men inte joner.



- Beskriv med hjälp av begreppet osmos hur ett saltkraftverk skulle kunna fungera.
- Beräkna det tryck som utvecklas om sötvattnets salthalt är 0.01 % (viktsprocent) medan havsvattnets halt är 3.50 %. Saltet i vattnet antas bestå av enbart NaCl.
- Vid vilken temperatur fryser respektive kokar det havsvatten som beskrivs i b)

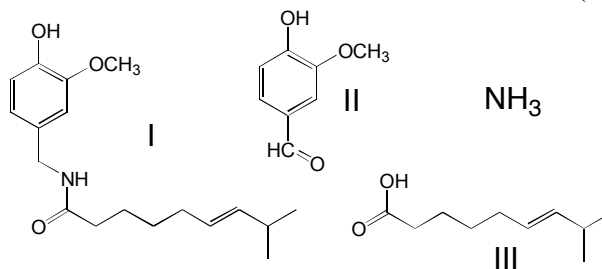
2. Reaktionen $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ studerades vid 500K. Både framåt- och bakåtreaktionen antas vara av andra ordningen.

- Beräkna ΔG_r° och K för reaktionen vid 500K från termodynamiska data. Reaktionsentropin och reaktionsentalpin kan antas vara oberoende av temperaturen.
- För bakåtreaktionen, då 2 HI sönderdelas i H_2 och I_2 , uppmättes följande HI-koncentrationer efter de uppgivna tiderna. Beräkna bakåtreaktionens hastighetskonstant!

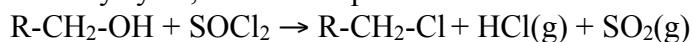
t(timmar)	0	1.39	3.06	10.3	25.3	46.1	76.7
[HI] (M)	1	0.972	0.940	0.823	0.654	0.509	0.385

- Hur kan du visa att bakåtreaktionen verkligen följer andra ordningens kinetik?
- Beräkna från resultaten i a) och b) hastighetskonstanten för framåtreaktionen vid 500K.

3. Den viktigaste av de substanser som ger chilifrukters hetta är capsaicin, **I**. Capsaicin binder till värmeavkännande jonkanaler i nervcellernas cellväggar och får dem att skicka smärtimpulser. Capsaicin har emellertid också förmåga att blockera andra smärtimpulser, studeras därför som smärtstillande medel.



a) Du ska visa hur man i ett antal steg skulle kunna syntetisera capsaicin **I** från de tre utgångsmaterialen vanillin **II** (4-hydroxi-3-metoxibensaldehyd), 8-metyl-*E*-6-nonensyra **III** och ammoniak med reagensen natriumborohydrid NaBH_4 och tionylklorid SOCl_2 . *Tips!* Låt bildandet av amidbindningen i **I** vara det sista steget i din syntes. Tionylklorid är väldigt användbart för att framställa alkylklorider från alkoholer eller acylklorider från karboxylsyror, eftersom biprodukterna vid båda reaktionerna är gasformiga (Sol. kap. 11.9):



b) Rita strukturen på den klorsubstituerade 8-metylnonansyra som du tror ger bäst utbyte av 8-metyl-*E*-6-nonensyra (**III** ovan) vid E_2 -elimination med en stark bas. Vilken isomer skulle kunna bildas som biprodukt vid den reaktionen?

4. Dubbelbindningar och dess isomeriseringsreaktioner är viktiga på många områden.

a) Rita Lewisstrukturen av *trans*-2-buten.

b) Ange vilka olika typer av bindningar (σ eller π) som finns mellan kol och väte samt mellan kol och kol i *trans*-2-buten.

c) Använd VSEPR för att föreslå en tredimensionell struktur av *trans*-2-buten.

d) Förbättra förståelsen av *trans*-2-butens struktur genom att använda molekylorbitalteori.

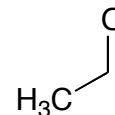
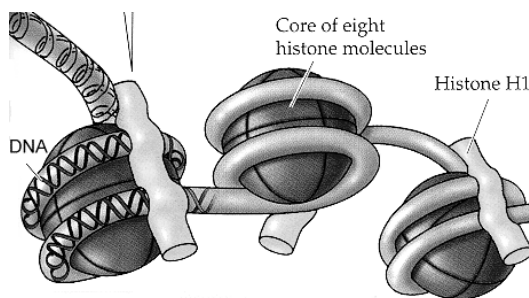
e) *trans*-2-Buten är termiskt stabil, men om den belyses med UV-ljus med kortare våglängd än 200 nm får man en blandning som innehåller *cis*-isomeren. Förklara varför.

5 **BIOKEMI** I cellkärnan är DNA packeterad som ett pärlband av nukleosom-partiklar, där DNA-tråden är upplindad på kärnor av proteiner (histoner). Varje nukleosom binder 206 baspar DNA, om man räknar med länken mellan "pärlorna".

a) DNA är bundet till histonerna bland annat genom jon-jon-växelverkan med sidogrupperna hos specifika aminosyror. Vilka aminosyror är lämpliga i den rollen?

b) Cellen reglerar hur hårt DNA binder genom att modifiera vissa av dessa aminosyror på histonerna, framförallt genom acetylering av nukleofila grupper på sidokedjorna. Vilken av aminosyror i a) skulle påverkas mest i sina DNA-bindande egenskaper av substitutionen av ett väte för en acetylgrupp $\text{CH}_3\text{CO-}$?

c) Varje nukleosom inklusive sitt DNA (206 bp) kan ses som en sfär med radien 50 Å. Antag att nukleosom-pärlorna är tätpackade i kärnan. Hur stor blir då DNA koncentrationen i mol baspar per liter?



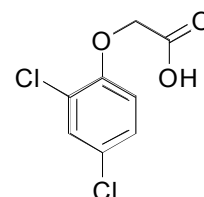
5 EJ BIOKEMI

Tabellen nedan ger i Henrys lag konstanten k_H för kvävgas och några olika kväveoxider i vatten (25°C).

	NO	NO ₂	N ₂	N ₂ O
k_H (10 ⁻³ M/atm)	1.9	12	0.6	25

- a) Gasernas löslighet i vatten kan uppskattas genom att beräkna deras molära koncentrationer när partialtrycket för respektive gas ovan vatten-lösningen är 1 atm. Gör en tabell över koncentrationerna för de fyra kväveoxiderna i vatten vid T = 25°C !
- b) Förklara skillnaderna i löslighet för NO, NO₂, N₂ och N₂O i termer av hur dessa molekyler kan tänkas växelverka med vattenmolekylerna. Motivera med Lewisstrukturer och VSEPR-geometrier.

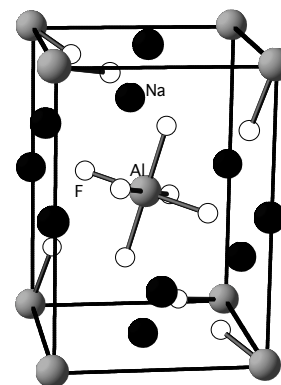
6. 2,4-Diklorofenoxiättiksyra (2,4-D, "Hormoslyr", till höger) och 2,4,5-triklorofenoxiättiksyra (2,4,5-T, "Agent Orange") är två ogräsbekämpningsmedel som blev rikskändisar under miljöskandalernas 70-tal. De kan båda syntetiseras genom en S_N2-reaktion mellan motsvarande klorofenol och monokloroättiksyra i basisk lösning.



- a) Medan 2,4-diklorofenol kan tillverkas genom elektrofil aromatisk substitution av fenol med klorgas (klorering) kan inte 2,4,5-triklorofenol tillverkas på detta sätt. Vilken triklorofenol är det istället som bildas som huvudprodukt vid klorering av fenol?
- b) 2,4,5-Triklorofenol tillverkas genom nukleofil substitution av en tetraklorobensen med NaOH i en vatten-glykolblandning (vid hög temperatur och under högt tryck eftersom aromatiska halogenföreningar är mycket oreaktiva). Vilken isomer av tetraklorobensen är det man använder?
- c) Visa, genom att ange vilka di- respektive triklorobensener som uppträder som mellanprodukter, att ditt svar i b) är en tetraklorobensen som är en huvudprodukt vid klorering av bensen (med FeCl₃ som katalysator).
- d) Vilken av 2,4-diklorofenol och 2,4,5-triklorofenol borde vara den bästa nukleofilen vid S_N2-reaktionen med monokloroättiksyra i basisk lösning (pH omkring 10)?

7. I Peter Høegs roman *Fröken Smillas känsla för snö* spelar Grönländska Kryolitbolaget en framträdande roll.

- a) Enhetscellen för kryolit visas till höger. I centrum och i varje hörn finns Al, av Na ligger 4 helt inuti cellen, 2 på en yta och 4 på en kant, alla F ligger inuti cellen. Beräkna mineralets summaformel.
- b) Vilka är den förväntade tredimensionella strukturen för AlF₆⁻³?
- c) Vilken av bindningarna Al-F och Na-F (inte utritade) förväntas vara mest kovalent?
- d) Al-F avståndet i kryolit är 1.80 Å, hur förhåller detta sig till den förväntade kovalenta bindningslängden?

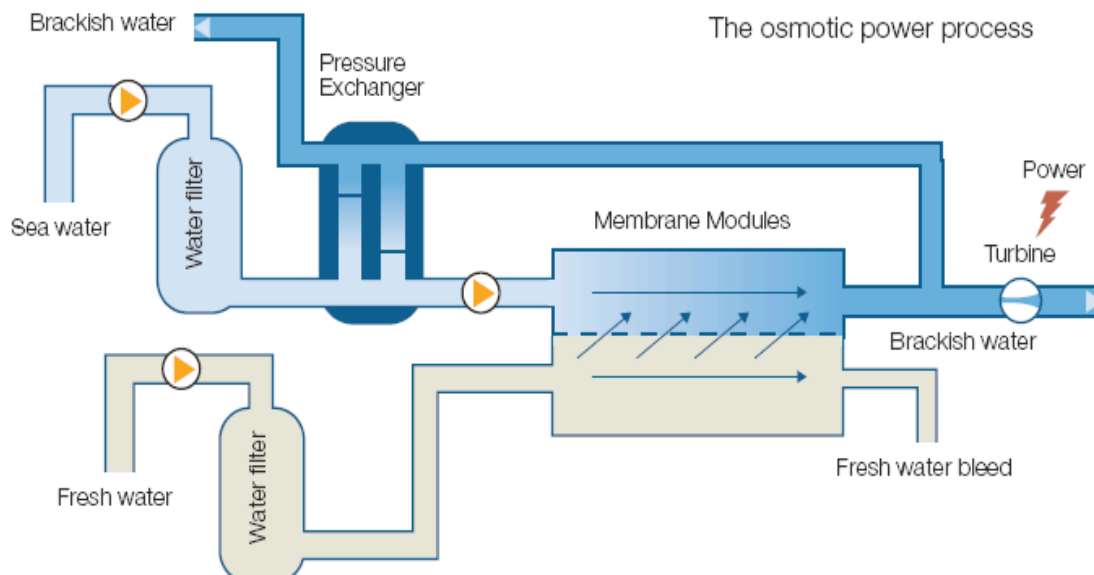


8. Krockkuddar är ett växande miljö- och säkerhetsproblem vid bilskrotarna. Drivsatsen i en krockkudde består oftast av det giftiga ämnet natriumazid NaN₃.

- a) Hur mycket natriumazid behövs för att generera 75 liter gas vid 20°C? Antag att allt kväve i natriumaziden blir till kvävgas.
- b) Natriumazid är ett salt av den giftiga, explosiva och instabila syran väteazid HN₃. Hur mycket värme utvecklas när 70g väteazid sönderfaller i gasfas till kvävgas och ammoniak?
- c) Väteazid har en otrevlig förmåga att uppstå vid olika redoxreaktioner med kväveföreningar. Balansera följande reaktioner och undersök om de är spontana vid 25°C:
- i) Hydrazin och NO_x N₂H₄(l) + NO(g) + NO₂(g) → HN₃(g) + H₂O(l)
- ii) Ammoniak och väteperoxid NH₃(aq) + H₂O₂(aq) → HN₃(g) + H₂O(l)

Preliminära lösningar

1. Osmos är när ett lösningsmedel passerar ett semipermeabelt membran in i en mer koncentrerad lösning. Membranet släpper igenom lösningsmedlet men inte jonerna. Den drivande kraften bakom osmos är önskan att utjämna koncentrationerna av lösta joner på de två sidorna av membranet. Se även A&J sid 334 (upplaga 4). Nedan visas en bild som på hur det skulle kunna fungera.



<http://www.statkraft.no/>

Av det saltvatten som passerar förbi membranet och späds ut med färskvatten (tryckökning) får ca 1/3 passera turbinen medan resten förs tillbaka till en s.k. tryckväxlare innan det släpps tillbaka ut i havet. Tryckväxlaren trycksätter det ingående havsvattnet. Anläggningens arbetstryck beräknas bli 10-15 atm att jämföras med det teoretiska trycket som är ca 28 atm. Se uppgift nedan.

Formeln för att beräkna det osmotiska trycket är $\pi = i \cdot R \cdot T \cdot \Delta c$

$i = 2$ eftersom det finns klorid och natriumjoner i salt vatten, Δc är skillnaden i saltkoncentration mellan havs och sötvatten uttryckt i mol/liter

$c = 0.599 - 0.002$ mol/liter (35.5 g salt per liter vatten respektive 0.1 gram/liter)

Antag att vattnets temperatur är 10 °C

$\pi = 2 \cdot 0.08206 \cdot 283 \cdot 0.597 = 27.7$ atm

Frys punktssänkning $\Delta T = i \cdot k_f \cdot \text{molalitet}$ $k_f = 1.86$ (tabell 8.8 i A&J)

Kokpunktshöjning $\Delta T = i \cdot k_b \cdot \text{molalitet}$ $k_b = 0.51$ (tabell 8.8 i A&J)

$i = 2$, 1 kg saltvatten innehåller 35 g salt och 965 g vatten

Molaliteten = 0.6206 mol/kg, $(35.0/58.44277)/0.965$

Frys punktssänkning = 2.3 grader Frys punkt -2.3 °C

Kokpunktshöjning = 0.633 grader Kokpunkt = 100.63 °C

2.

a) $\Delta H_r^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{HF}(\text{g})) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - \Delta H_f^\circ(\text{I}_2(\text{g})) = 2 \cdot (+26.48) - 0 - 62.44 = -9.48$ kJ/mol

$\Delta S_r^\circ = 2S_m^\circ(\text{HF}(\text{g})) - S_m^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - S_m^\circ(\text{I}_2(\text{g})) = 2 \cdot (206.59) - 130.684 - 260.69 = 21.806$ J/K /mol

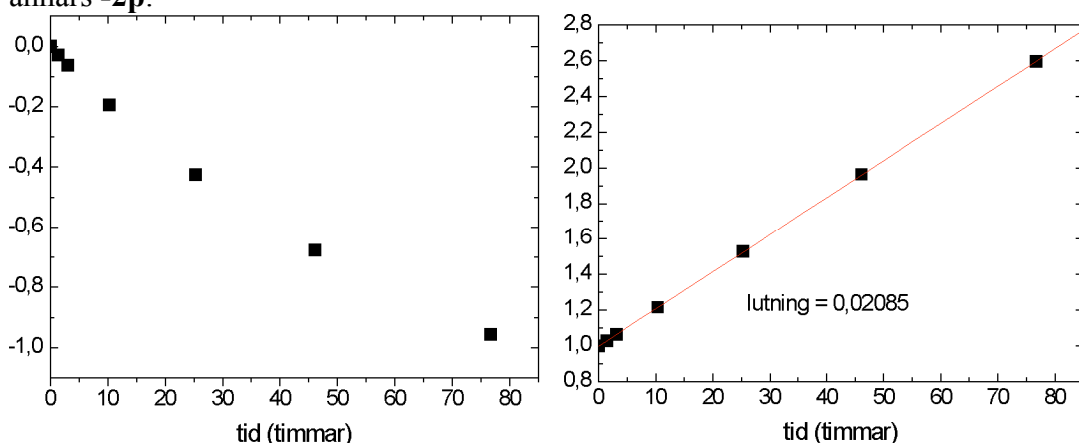
Vid 500K

$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ = -9480 - 500 \cdot 21.806 = -20383$ J/mol (2p)

Vanliga problem: Värdet för $\text{I}_2(\text{s})$ istället för $\text{I}_2(\text{g})$, -1p, räknat direkt på ΔG_r° (-1p),

$K = \exp(-\Delta G_r^\circ / RT) = \exp(20383 / (8.314 \cdot 500)) = 135$ (dimlös) (-1p) teckenfel på $-\Delta G_r^\circ$ (glömt att det blir två minustecken) (-1p), eftersom man får en orimlig kombination av ΔG_r° och K .

b,c) Första och andra ordningen testas genom att plotta $\ln c$ resp $1/c$ mot tiden, och leta efter ett linjärt beroende. I något av b eller c måste man plotta eller på något annat sätt använda alla data, annars **-2p**.

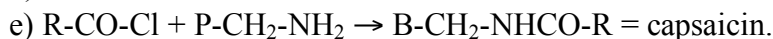


Det är uppenbart att \ln -plotten inte ger en rät linje, men att $1/c$ -plotten gör det. Reaktionen är andra ordningen. Lutningen ger $k_b = 0.02085 \text{ M}^{-1} \text{ h}^{-1}$ dvs $k_b = 0.02085/3600 = 5.79 \cdot 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

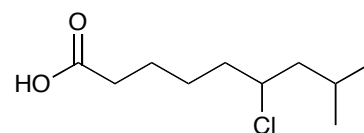
c) Framåthastigheten fås ur $K = k_f/k_b \Rightarrow k_f = k_b \cdot K = 135 \cdot 5.79 \cdot 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} = 7.82 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

3

a) P = 4-hydroxi-3-metoxifenyl R = 7-metyl-E-5-oktenyl



b) 6-kloro-8-metylnonansyra, men då skulle även 8-metyl-E-5-nonensyra kunna bildas i nästan lika stor mängd. Med en icke hindrad bas skulle 7-kloro-8-metylnonansyra ge 8-metyl-7-nonensyra (Zaitzevs regel), men med en bulkig bas skulle 8-metyl-E-6-nonensyra faktiskt kunna bli huvudprodukten!



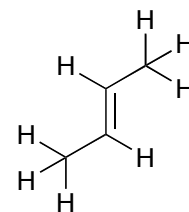
6-chloro-8-methylnonanoic acid

4

a, (1p) b) Mellan kol-kol finns det 3 σ - och 1 π -bindning, alla C-H är σ -bindningar (**2p**)

c) VSEPR säger att $\text{H}_3\text{C-C}$ ska vara en tetraeder och att alkenkolen ska vara plantrigonala. Men, det säger ingenting om relationen mellan alkenkolen. (**3p**)

d) För att de två p -orbitalerna som är vinkelräta mot de plantrigonala alkenkolen ska kunna överlappa och ge en π -bindning måste alkenen bli helt plan. Viktigt att det framkommer att planariteten och att det inte går att vrida runt $\text{C}=\text{C}$ bindningen kommer från denna molekylorbitalbeskrivningen, inte från VSEPR. Vanligt problem: långa diskussioner om orbitaler utan att besvara frågan (**-3p**).



e) Ljuset exciterar en elektron till en antibindande π -orbital, bindningsordningen blir nu ett mellan kolen, bara σ -bindningen återstår. Nu kan det ske rotation runt denna axel och om en sådan rotation sker innan elektronen hoppar ned till den bindande π -orbitalen igen får man *cis*-buten (**3p**). För full poäng ska det framgå att ljuset exciterar elektroner i dubbelbindningen, varför detta medför att π -bindningen bryts och att det sedan sker en rotation kring den temporärt försvunna $\text{C}=\text{C}$ bindningen.

5 BIO

a) DNA är negativt laddat så positivt laddade sidogrunder, dvs lysin, arginin och histidin. (AJ Tabell 19.4)

b) DNA binder sämre, ty den positiva amingruppen byts ut mot en oladdad amidbindning till en metylgrupp.

c) I fcc är det fyra sfärer (nukleosomer) per enhetscell, och varje enhetscell har kantlängden $a = 8^{1/2}r$ där r är sfärens radie (AJ sid 198). Koncentrationen av nukleosomer blir då $(4/a^3)/N_A = [4/(8^{1/2}r)^3]/N_A = 2.35 \text{ mol/m}^3 = 2.35\text{mM}$, och koncentrationen $[DNA] = 206 \text{ bp} \cdot 2.35\text{mM} = 0.48\text{M}$ baspar.

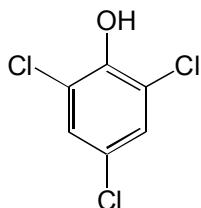
5 EJ BIO

a) Henrys lag $c = K_H \cdot p$ ger

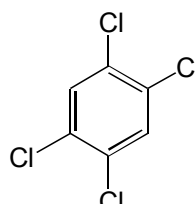
	NO	NO ₂	N ₂	N ₂ O
Löslighet (mM)	1.9	12	0.6	25

b) Lika löser lika, så dipolegenskaperna hos kvävegaser är viktiga. Eftersom NO är en dipol medan N₂ inte är det så blir lösligheten av NO högre. Eftersom NO₂ är en böjd molekyl (en fri elektron på N) adderas de dipolerna i de två N-O-bindingarna, så dipolmomentet blir större än hos NO och lösligheten ännu större. Lewis-strukturerna visar också att N-N-O också är rak men asymmetrin gör den till en dipol. Den höga lösligheten (jämförbar med NO₂) tyder på att molekylerna är en dipol, så N-N-O är troligast.

6



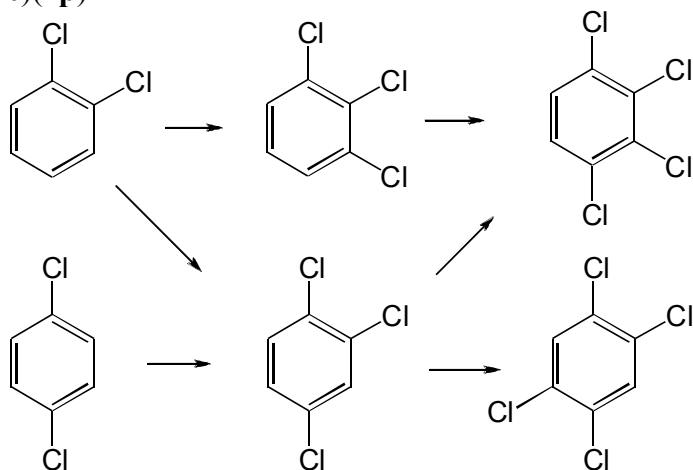
a) (3p)



b)(3p)

Uppgift 6)

c)(4p)



39 / 55

20 / 75

57.5 / 37.5

(enl. Solomons Table 15.1)

(Om vi antar samma hastighet för orto- som för parasubstitution)

1,2,4,5-tetraklorobensen är en av huvudprodukterna.

d)(2p) 2,4-diklorofenol borde vara den svagaste syran eftersom den har färre elektronattraherande kloratomer, och alltså bli den starkaste basen = bäst nukleofil.

7

a) I enhetscellen finns: Al $1+8/8 = 2$; Na $4+2/2+4/4 = 6$; F 12, alltså Na_3AlF_6 vilket dessutom verkar stämma med normala oxidationstal och laddningar. (3p, 1p per atomslag)

b) VSEPR säger att den ska bli en oktaeder. OBS fel i tentan, ska vara AlF_6^{-3} pga detta så har man fått poäng även utan ordentligt motivering. Ett vanligt problem är att tro att minusladdningen ger ett extra elektronpar på aluminium och att svara pentagonalbipyramid. Oavsett om laddningen är -1 eller -3 är detta omöjligt, men har ändå gett 1p. 3p

c) Skillnaden i elektronegativitet mellan Al och F är mindre än mellan Na och F, alltså bör Al-F bindningen bli mest kovalent. En del andra resonemang har gett enstaka poäng. 3p

d) Kovalenta bindningsradier kan man slå upp i Atkins&Jones, figure 2.21 vilket ger den förväntade Al-F bindningen som $118+72 = 190$ pm vilket stämmer hyfsat med det förväntade värdet, man kan jämföra med att lägga ihop jonradierna: $54+133 = 187$ pm, vilket ger ungefär samma värde. Man skulle kunna tyda det kortare uppmätta värdet som att bindningen har något mer jon-jon karaktär. Att lägga ihop atomradier fungerar inte, men det ska medges att Atkins&Jones är lite oklara på denna punkt. Den stora skillnaden man får om man använder atomradier (2.14 Å) bör man diskutera genom att kolla också jonradierna vilket då också ger full poäng dvs 3p

8.

a) (4p) $n = PV/RT = 101325 \cdot 0.075 / (8.314 \cdot 293) = 3.12$ mol $\text{N}_2 = 2.08$ mol $\text{NaN}_3 = 2.08 \cdot (23+3 \cdot 14) = 135.2$ g

b)(4p) $70 / (1+3 \cdot 14) = 1.628$ mol

$3 \text{HN}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + 4\text{N}_2 \quad \Delta H_r^\circ = -46.11 - (3 \cdot 294.1) = -928.41$

$1.628 \cdot 928.41 / 3 = 503.8$ kJ värme utvecklas

c)(4p) i) $2\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{HN}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

$\Delta G_r^\circ = -(2 \cdot 149.34 + 86.55 + 51.31) + 2 \cdot 328.1 - 3 \cdot 237.13 = -491.73$ kJ/mol

ii) $3\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HN}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$

$\Delta G_r^\circ = -(3 \cdot 26.5 - 4 \cdot 134.03) + 328.1 - 8 \cdot 237.13 = -953.32$ kJ/mol

Båda reaktionerna är spontana!