

**CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA**  
INSTITUTIONEN FÖR KEMI- OCH BIOTEKNIK

**Tentamen i Kemi för K1 och Bt1 (KOO041) samt Kf1 (KOO081, även med tillval biokemi KKB045) tisdag 090310 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, J. Clayden et al., *Organic Chemistry*, Oxford UP, C. K. Mathews, et al., *Biochemistry*, Addison-Wesley-Longman, C. M. Dobson, et al., *Foundations of Chemical Biology*, Oxford UP, ordbok, lexikon (ej uppslagsbok) samt *egenhändigt handskrivna* anteckningar.

**Skrivningen omfattar 96 poäng** med 12 poäng per uppgift. 48 poäng fordras för betyg 3, 63-84 betyg 4, över 84 för betyg 5. Bonuspoäng för labbar, duggor m.m. under läsåret 2008-2009 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! Bt, K och Kf med tillval biokemi måste göra biokemialternativet på fråga 5.**

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

1. Detta tal handlar om gamla och nya hushållsapparater.

a) Du shoppar ångstrykjärn och expediten förklarar att skillnaden i effekt mellan två modeller, 2200 respektive 2400 watt, beror på att den ena har ångkapaciteten 30 g/min och den med högre effekt klarar 40 g vattenånga per minut. Gör en beräkning som visar om detta kan stämma.

b) I nobelpristagaren Doris Lessings föräldrahem utanför Banket i dåvarande Sydrhodesia saknades elektricitet och istället för kylskåp användes ett skåp med ytterväggar av hönsnät där mellanrummet till skåpets riktiga väggar var fyllda med träkol (som är ett poröst material). Rumstempererat vatten fick droppa ned genom kolet och kylde därmed av innanmätet. Förklara hur kyleffekten uppstår.

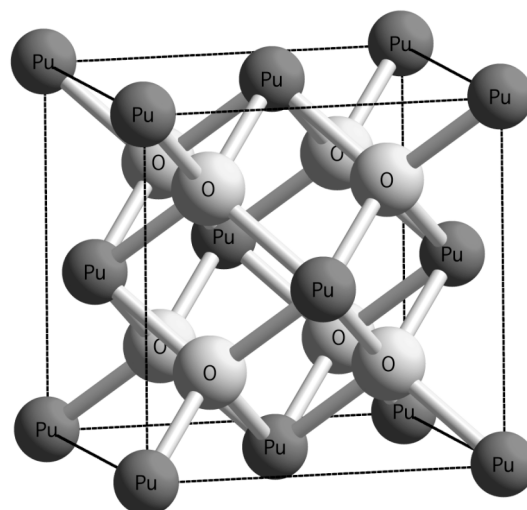
c) Ett modernt kylskåp kan antas ha en kyleffekt på 90 W. Hur mycket vatten behöver droppas ned genom väggarna per sekund för att uppnå samma kyleffekt? Räkna med att hälften av värmen tas från skåpet och att medeltemperaturen är 25°C.

2. En pacemaker (pulsgenerator) opereras in på patienter som har problem med hjärtrytmen, t.ex. förmaksflimmer. Eftersom batteribyte i en sådan apparat är en smula komplicerat är batterier med mycket lång livslängd att föredra. En variant har varit baserad på  $^{238}\text{Pu}$ , i form av en oxid, vars alfasönderfall (halveringstid 88 år) genererar värme som via ett termoelektriskt element ger elektrisk ström.

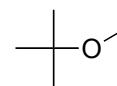
a) Enhetscellen för oxiden visas här bredvid, bestäm oxidens stökiometriska formel.

b) Vi kräver att batteriet ska räcka i 10 år med högst 12 % förlust i energigenererande förmåga, klarar plutoniumbatteriet det kravet? (försumma vidare sönderfallsreaktioner)

c) Moderna pacemakerbatterier är baserade på litiumjodidbatterier. Beräkna  $E^\circ$  för cellreaktionen.

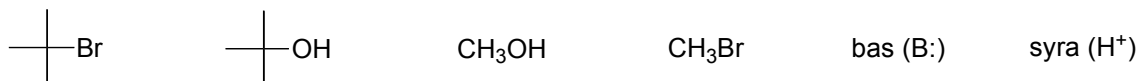


3. Metyl-*tert*-butyleter (MTBE) används för att ge en mer fullständig förbränning av bensen. Dess användning är dock omdiskuterad p.g.a. att den kontaminerar grundvattnet. Flera olika metoder finns för att tillverka MTBE.

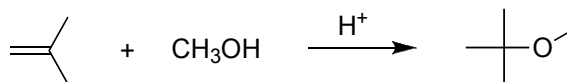


*tert*-butylmetyleter (TBME)

a) Du tillgång till de startmaterial som visas nedan. Visa två olika sätt att tillverka MTBE utgående från dessa startmaterial. Visa med mekanismer vad som händer i reaktionerna och var noga med att definiera vilka av startmaterialen du behöver för respektive reaktion.



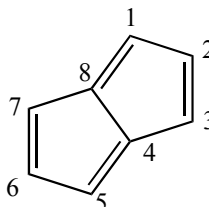
b) Ett alternativt sätt att tillverka metyl-*tert*-butyleter är att starta med 2-metylpropen och metanol, med lite syra som katalysator. Visa med mekanismer hur denna reaktion går till.



c) Antag att du behöver 1 mol 2-metylpropen till 100 mol metanol i reaktionen i b) (metanolen används inte bara som reagens utan också som lösningsmedel). Vilket partialtryck av 2-metylpropen behövs för att uppnå detta förhållande? Du har ej tillgång till värdet på  $k_H$  för metylpropen i metanol, utan får använda dig av motsvarande värde uppmätt i vatten, som är  $4.7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ . Densiteten för metanol är  $0.7918 \text{ g/cm}^3$ .

d) Förväntar du dig att värdet på  $k_H$  för 2-metylpropen i metanol är högre eller lägre än motsvarande värde i vatten? Motivera ditt svar.

4. Pentalen är ett kolväte som är instabilt även vid  $-100^\circ\text{C}$  och är mycket svårt att framställa, men man kan ta hjälp av kvantmekaniska metoder att beräkna några av dess egenskaper. I tabellen nedan visas egenvärden (molekylorbitalenergi) och egenvektorer (molekylorbitaler, MO) som resultat av en Hückelberäkning på pentalen.



a) Är pentalen ett kolväte som kan betecknas som aromatiskt?

b) Beräkna våglängden för HOMO  $\rightarrow$  LUMO excitationen för pentalen. Använd värdet  $\beta = 3.3 \text{ eV}$ .

c) Genom att reducera pentalen med en alkalimetall kan man bilda dianjonen  $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$ . Beräkna våglängden för HOMO  $\rightarrow$  LUMO excitationen för dianjonen. Använd samma värde på  $\beta$ .

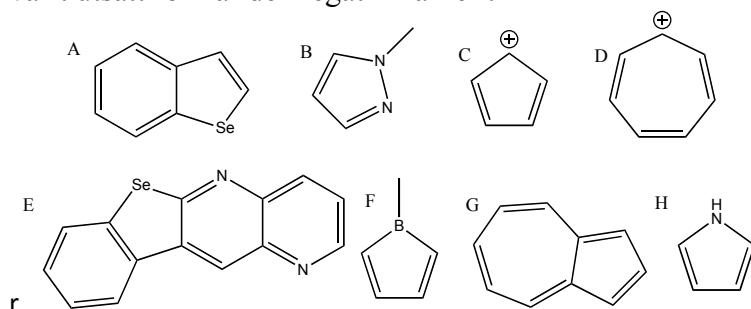
d) Vilken färg borde pentalen och dess dianjon ha enligt Hückelberäkningen.

e) Rita en skiss av pentalen som visar var den negativa laddningen lokaliseras när pentalens dianjon bildas.

MO		1	2	3	4	5	6	7	8
Energi ( $i \beta$ )		-2.3429	-1.4142	-1.0000	-0.4707	0.0000	1.4142	1.8136	2.0000
Atom	1	0.3179	0.3536	0.4082	-0.1207	-0.5000	0.3536	0.3665	-0.2887
	2	0.2714	0.5000	-0.0000	-0.5128	-0.0000	-0.5000	-0.4042	0.0000
	3	0.3179	0.3536	-0.4082	-0.1207	0.5000	0.3536	0.3665	0.2887
	4	0.4735	-0.0000	-0.4082	0.4560	0.0000	0.0000	-0.2606	-0.5774
	5	0.3179	-0.3536	-0.4082	-0.1207	-0.5000	-0.3536	0.3665	0.2887
	6	0.2714	-0.5000	-0.0000	-0.5128	-0.0000	0.5000	-0.4042	0.0000
	7	0.3179	-0.3536	0.4082	-0.1207	0.5000	-0.3536	0.3665	-0.2887
	8	0.4735	0.0000	0.4082	0.4560	0.0000	0.0000	-0.2606	0.5774

**5 BIOKEMI KOO041 och KKB045** Isomeriseringen av naturligt förekommande L-isoleucine till den icke-biologiska formen D-isoleucine har använts för att åldersbestämma biologiska prover, till exempel en flodhästtand från Sydafrika. Isomeriseringen  $L \rightarrow D$  är en första ordningens reaktion med en halveringstid på 125 000 år vid 20°C och en aktiveringsenergi på 139.7 kJ/mol. Vid jämvikt är förhållandet  $[D]/[L] = 1.38$ .

- Bestäm jämviktskonstanten för isomeriseringen.
- Beräkna hastighetskonstanten vid 20°C
- Vid 35°C är halveringstiden 7660 år. Beräkna aktiveringsenergin.
- Genom att också göra radioaktivitetsdatering kunde man uppskatta att den effektiva halveringstiden för reaktionen i tanden hade varit 27300 år. Vilken medeltemperatur hade tanden varit utsatt för när den legat i marken?

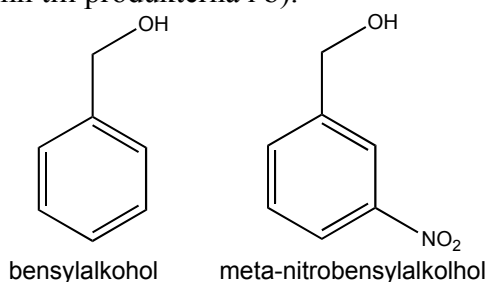


**5 EJ BIOKEMI endast för Kf utan biokemi**

- Vilka av dessa molekyler A-H är aromatiska (motivera).
- Rita alla resonansformerna för den katjoniska intermediär som bildas vid brominering av molekyl H, pyrrol, i 2- och i 3-position.
- Vilken av dessa katjoner kommer att vara mest stabil (motivera!).

**6.** Hydroxymetylgruppen  $-CH_2OH$  är en orto/para dirigerande substituent, och direkt nitrering av bensylalkohol med  $HNO_3 / H_2SO_4$  ger därför en blandning av *orto*- och *para*-nitrobensylalkohol.

- Föreslå en flerstegssyntes av *meta*-nitrobensylalkohol utgående från bensylalkohol.
- Rita strukturformler för de dinitrobensylalkoholer som bildas när *meta*-nitrobensylalkohol nitreras med  $HNO_3 / H_2SO_4$ .
- Ge systematiska IUPAC-namn till produkterna i b).



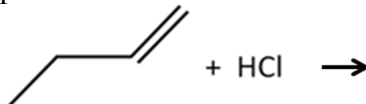
**7.** Koldioxid är en gas som i höga halter ger oss problem, 5-6% ger huvudvärk och andnöd och högre värden kan vara livshotande. Gränsvärdet för koldioxid är satt till 0.5%. (Volym %)

- Beräkna hur mycket vatten man behöver värma till kokpunkten i ett lite kök med gasspis (12 m<sup>2</sup> och 3.5 m takhöjd) innan man kommer upp till gränsvärdet 0.5%. Anta att man inte har någon ventilation, att gasen som förbränns är ren metan och att all förbränningsvärmenergi hettar upp vattnet.
- I en ubåt kan man använda följande reaktion för att bli av med  $CO_2$ :  $CaO(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s)$ , Beräkna  $\Delta G_r^\circ$  för reaktionen.
- Beräkna  $\Delta G_r$  för reaktionen vid gränsvärdet för koldioxid 0.5%.

8. Den här uppgiften handlar om att analysera den termodynamiska drivkraften för reaktionen nedan när den sker i gasfas vid 330K.

a) Två produkter bildas, vilken är troligast enligt Markovnikovs regel?

b) Använd data i tabellen för att uppskatta  $\Delta G_r^\circ$  för de två reaktionerna genom att bortse från entropi-bidraget. Är reaktionerna spontana eller inte?



Tabell: NIST-data vid 330 K

Ämne	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
1-kloro-butan (g)	-154.6
HCl (g)	-92.31
1-buten (g)	-0.63
2-kloro-butan (g)	-166.66

d) Beräkna jämviktskonstanterna i de två fallen. Är reaktionerna nära jämvikt eller kraftigt förskjutna vid den aktuella temperaturen?

e) Om nu drivkraften för reaktionerna favoriserar båda produkterna så starkt, vad är det som styr att fördelningen mellan dem följer Markovnikovs regel?

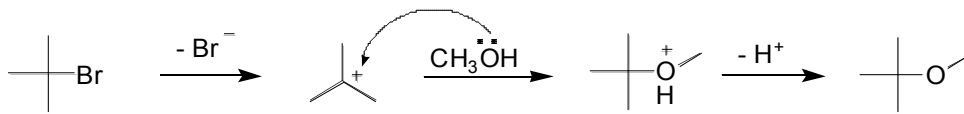
## Lösningförslag

1. a) Skillnaden är 10 g ånga per minut, dvs 0.167 g/s eller 9.259 mmol/s. För att förånga denna mängd vatten behövs dels  $9.259 \cdot 40.7 = 377 \text{ J}$  för själva fasomvandlingen (tabell 6.2 A&J), dels  $0.167 \cdot (100-25) \cdot 4.184 = 52.3 \text{ J}$  för uppvärmningen (tabell 6.3 A&J) vilket totalt blir 439 J. Eftersom watt är J/s och skillnaden mellan modellerna alltså är 200 J/s skiljer det en faktor två, det borde bara bli 5 g ånga mer per minut. Tillverkarens siffror kanske är lite approximativa? **4p**
- b) Kyleffekten uppstår genom att vattnet förångas på sin väg ned genom det porösa lagret av träkol, och energin för denna fasomvandling tas både från insidan och utsidan av skåpet. Förångningen går kvickast om man har stor yta, därav det porösa materialet. Eftersom insidan i princip är isolerad kommer värma bara att strömma från insidan till väggen och innandömet kyls därmed av. **4p**
- c) Man kan räkna direkt med 44 kJ/mol för förångningen (tabell 6.3 A&J). Med 50% av värmen till detta från skåpet innebär det att varje mol vatten som förångas tar 22 kJ från skåpet. Om effekten ska bli 90 J/s behöver man alltså förånga 4.1 mmol vatten per sekund vilket blir 0.074 g/s eller ungefär 265 ml i timman. **4p**
- Lessing skriver att hennes pappas insulin höll sig kallt på detta sätt utom under de allra varmaste dagarna. Denna princip har blivit återuppfunnen under namnet "pot in pot refrigerator" se: <http://rolexawards.com/en/the-laureates/mohammedbahabba-the-project.jsp>, men är naturligtvis en teknik känd sedan många hundra år, bl.a. i Egypten.

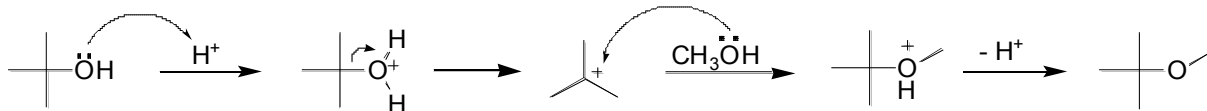
2. a) Cellen innehåller: Pu;  $8/8 + 6/2 = 4$  st, O; 8 st, dvs  $\text{PuO}_2$  **4p** (multiplar av detta -1p)
- b) Minst 88 % av  $^{238}\text{Pu}$  måste finnas kvar efter 10 år. A&J s. 547 ger  $k = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 88$  och vidare vid tiden  $t=10$  år och ursprungs "koncentrationen" 100 fås den nya "koncentrationen" till  $100 \cdot e^{-(\ln 2 / 88) \cdot 10} = 92$ , dvs batteriet klarar kravet. Det lär finnas ungefär 90 personer kvar med  $^{238}\text{PuO}_2$  "batterier" i kroppen, samt ett antal satelliter och andra rymdfarkoster. **4p**
- c)  $2\text{Li}(s) + 2\text{I}_2 \rightarrow 2\text{LiI}(s)$ ,  $E^\circ = E_{\text{red}}^\circ - E_{\text{ox}}^\circ = 0.54 - (-)3.05 = 3.59 \text{ V}$ , alltså spontan, OK. **4p**

## 3. Möjliga svar:

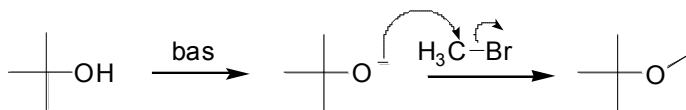
a) S<sub>N</sub>1 reaktion, med *tert*-butylbromid som substrat och metanol som nukleofil/lösningsmedel (s.k. solvolys). **4p**



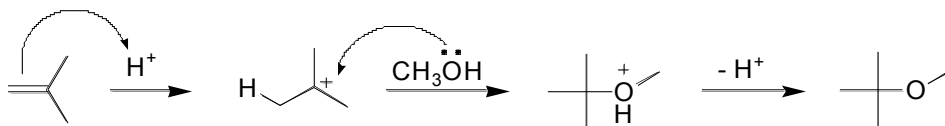
S<sub>N</sub>1 reaktion, med *tert*-butanol som substrat och metanol som nukleofil/lösningsmedel. Syra (H<sup>+</sup>) behövs i detta fallet.



S<sub>N</sub>2 reaktion, med *tert*-butanol som nukleofil och metylbromid som substrat. Bas behövs i detta fallet.



b) **2p**



c) Använd Henrys lag:  $s = k_H P$

Räkna om 100 mol metanol till motsvarande volym i L.

$$M_{\text{MeOH}} = 12.01 + 4 \cdot 1.0079 + 16.00 = 32.04 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{MeOH}} = 100 \cdot 32.04 = 3204 \text{ g}$$

$$V_{\text{MeOH}} = 3204 / 0.7918 = 4046 \text{ cm}^3 = 4.05 \text{ L}$$

$$s = 1 \text{ mol 2-metylpropen} / 100 \text{ mol MeOH} = 1 \text{ mol} / 4.05 \text{ L}$$

$$P = s / k_H = 1 / (4.05 \cdot 0.047) = 5.3 \text{ atm} \quad \mathbf{4p}$$

d) Lösligheten, och därmed värdet på  $k_H$ , bör vara högre i metanol enligt principen ”lika-löser-lika” (se Atkins kap. 8.9). **2p**

**4a)** Nej, det har 8 pi-elektroner och är antiaromatiskt enligt Hückels regel. **3p**

**4b)**  $\lambda = hc / (1.60218 \cdot 10^{-19} \cdot 3.3 \cdot (0 - (-0.4704))) = 800 \text{ nm}$  **3p**

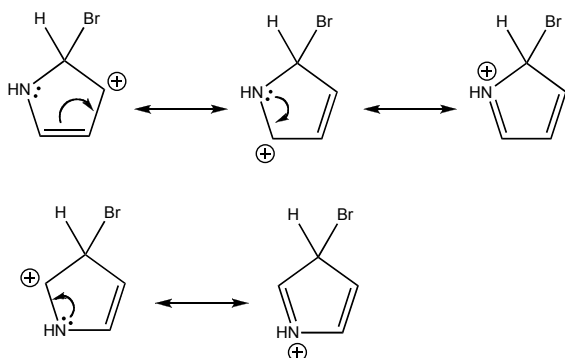
**4c)** 266 nm **2p**

**4d)** svagt blå respektive färglös. **2p**

**4e)** På kolatomerna 1,3, 5 och 7. **2p**

5. utan bio a) A, B, D, E, G, och H, är aromatiska eftersom de uppfyller  $2n + 2$  regeln

b) Katjonen från attacken på 2 eftersom det finns fler resonansformer.



### 5 med bio

a) För reaktionen  $L \rightarrow D$  är  $K = [D]/[L] = 1.38$  **2p**

b) För första ordningens reaktion är  $t_{1/2} = \ln 2/k$ , dvs  $k = \ln 2/125000 \text{ år} = 5.54 \cdot 10^{-6} /\text{år}$

c)  $k(35^\circ\text{C}) = \ln 2/7660 = 9.05 \cdot 10^{-5} /\text{år}$  **2p**

Med Arrhenius är  $k = A \exp(-E_a/RT)$ , så  $k(35^\circ\text{C})/k(20^\circ\text{C}) = \exp(-E_a/R308)/\exp(-E_a/R293)$ , dvs  $E_a = R \ln(k(35^\circ\text{C})/k(20^\circ\text{C}))/[1/293 - 1/308] = 139.7 \text{ kJ/mol}$  **4p**

d) Med känt  $E_a$  kan  $A$  bestämmas till  $A = k(20^\circ\text{C})/\exp(-E_a/R293) = 5.54 \cdot 10^{-6} / \exp(139700/8.314 \cdot 293) = 4.46 \cdot 10^{19} /\text{år}$

Med Arrhenius blir då  $T = -E_a/[R \ln(k/A)] = 301 \text{ K}$ , dvs  $28^\circ\text{C}$ , ett rimligt värde. **4p**

6a) PCC oxidera till aldehyd **3p**

6b)  $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$  nitrera till meta-bensaldehyd **3p**

6c)  $\text{NaBH}_4$  reducera till alkohol. (OK med kromat till bensoesyra och  $\text{LiAlH}_4$  också tycker jag ,även om nog inte det skulle gå i praktiken.) **3p**

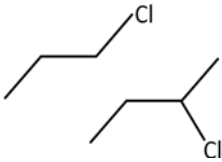
6d) 4-Hydroxymetyl-1,2-dinitrobensen; 3-Hydroxymetyl-1,2-dinitrobensen; 2-Hydroxymetyl-1,4-dinitrobensen. **3p**

7a) Kökets volym blir  $12 \cdot 3.5 \cdot 1000 \text{ dm}^3 = 42\,000 \text{ dm}^3$ . Normalhalten  $\text{CO}_2$  kan sättas till 0.03% (A&J s. 153), den nya koldioxidens volym blir alltså:  $42\,000 \cdot (0.5\% - 0.03\%) = 197 \text{ dm}^3$ . Detta motsvarar vid  $25^\circ\text{C}$  och 1 bar  $197/25 \text{ mol}$  ( $25 \text{ l gas/mol}$  A&J s. 151) = 7.9 mol. Vid förbränning av metan får man 890 kJ/mol (enthalpy of combustion A&J s A16) enligt formeln  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$  får man en mol koldioxid för varje mol metan vilket innebär att 7.9 mol ger  $7.9 \text{ mol} \cdot 890 \text{ kJ/mol} = 7031 \text{ kJ}$ . För att värma 1 g vattnet  $75^\circ\text{C}$  behövs  $4.184 \cdot 75 \text{ J/mol}$  (A&J tabel **6p** 6.2) = 314 J och vi kan alltså med 7031 kJ värma  $7031/314 \text{ kg}$  vatten = 22 kg, alltså 22 liter.

7b) Med värden från tabell får man  $\Delta H_r^\circ = -1207 - (-394 - 635) = -178 \text{ kJ/mol}$  och  $\Delta S_r^\circ = 90 - (214 + 40) = -161 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  vilket ger  $\Delta G_r^\circ = -178000 + 298 \cdot 164 = -129 \text{ kJ/mol}$ . **3p**

7c) För  $p_{\text{CO}_2} = 0.005 \text{ bar}$  får vi med  $\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$   $\Delta G_r = -129000 + 8.314 \cdot 298 \cdot \ln(1/0.005) = -116 \text{ kJ/mol}$  **3p**

**8a** De möjliga additions-produkterna är



Markovnikovs regel ("Till den som haver mest skall varda givet") säger att vätet i den adderande HCl hamnar på det kol som redan har flest väten, dvs att 2-kloro-butan bör vara den dominerande produkten. **3p**

**8b)**  $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ \approx \Delta H_r^\circ$  om  $\Delta S_r^\circ$  försummas.

$$\Delta G_r^\circ (1\text{-kloro-butan}) \approx \Delta H_r^\circ = -154.6 - [-0.63 - 92.31] = -61.66 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_r^\circ (2\text{-kloro-butan}) \approx \Delta H_r^\circ = -166.66 - [-0.63 - 92.31] = -73.72 \text{ kJ/mol}$$

Båda reaktionerna är spontana ty  $\Delta G_r^\circ < 0$ . **3p**

**8c)**  $K = \exp(-\Delta G_r^\circ/RT)$

$$K = \exp(61660/8.314 \cdot 330) = 5.8 \cdot 10^9 \text{ för 1-kloro-butan}$$

$$K = \exp(73720/8.314 \cdot 330) = 4.7 \cdot 10^{11} \text{ för 2-kloro-butan}$$

Att  $K \gg 1000$  i båda fallen betyder att båda reaktionerna är starkt förskjutna mot produkterna. **3p**

**8d)** Fördelningen mellan de två produkterna bestäms inte av drivkraften för reaktionerna utan av hur fort de går. **3p**