

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 110315 08.30-13.30 (5 timmar)

Examinator: Lars Öhrström tel. 2871

Hjälpmedel: Egna skrivdon och kalkylator, valfri upplaga av: Atkins & Jones, *Chemical Principles*, Solomons & Fryhle, *Organic Chemistry*, Clayden et al., *Organic Chemistry*, Alberts et al., *Molecular Biology of the Cell*¹, ordbok, lexikon (ej uppslagsbok) samt anteckningar och bokmärken i dessa böcker.

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.

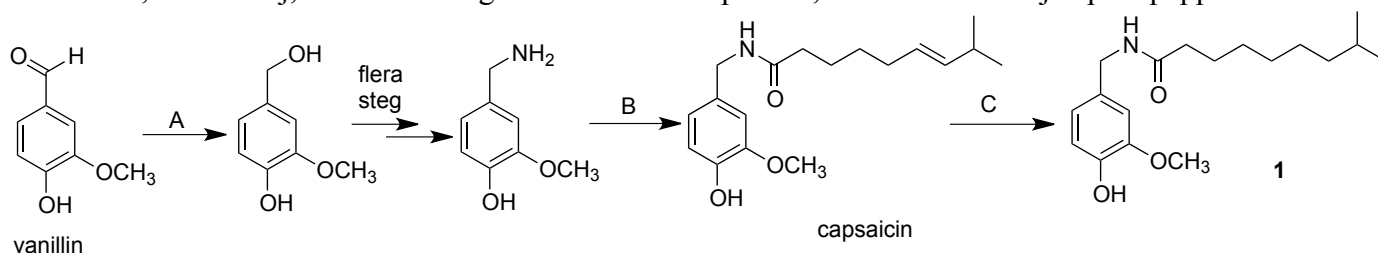
Notera att vissa tal är av "öppen" karaktär och testar förmågan att föra kemiska resonemang. Således kan även lösningar som avviker från dem som senare ges ge många eller t.o.m. full poäng!

OBS! Bt, K och Kf med tillval biokemi måste göra biokemialternativet på fråga 6.

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

1. I förra veckans "Teknikfrågan" i *NyTeknik* undrade Nisse om reaktionen $O_2(g) + N_2(g) \rightarrow NO_2(g)$, som sker vid högre temperaturer i förbränningsmotorer, påverkar energiutbytet positivt eller negativt. Han undrade också om det skulle vara möjligt att köra en bil på luft i ett slutet kretslopp eftersom katalysatorn sedan sönderdelar kväveoxiderna till syrgas och kvävgas igen.
- Hur påverkar oxidationen av kvävgas energiutbytet?
 - Ge Nisse ett svar på hans andra fråga endast baserat på termodynamikens första huvudsats.
 - NO_2 kan lätt dimerisera till N_2O_4 , ange lewisstruktur och geometri för denna molekyl, där de två kväveatomerna är bundna till varandra.

2. Vanillin, från vanilj, kan i flera steg omvandlas till capsaicin, som finns i bl.a. jalapeñopeppar.



- Vilket reagens A behövs för att genomföra det första steget?
- Hur skall molekyl B se ut för att du skall kunna bilda capsaicin.
- Visa med mekanismer vad som sker i uppgift b).
- Vilken stereoisomer av alkenen har du i capsaicin, E eller Z?
- Vilka reagens behövs för att omvandla capsaicin till molekyl **1**? (sista steget)

¹ Föregående kursböcker Mathews, *Biochemistry*, och Dobson, *Foundations of Chemical Biology*, är också tillåtna.

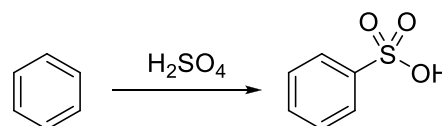
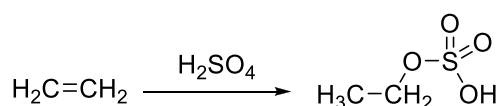
3. I denna sciencefictionuppgift är året 2153 och du hittar en oanvänd kärnbränslebehållaren av en zirkoniumlegering med inre volym 11.045 cm^3 som enligt informationen du fått innehåller 88.053 g PuO_2 . Tuben tillverkades 1977, troligen av en man med manchesterkostym och polisonger.

Isotopsammansättningen från början var:

10 % ^{238}Pu ($t_{1/2}$ 88 år), 85 % ^{239}Pu ($t_{1/2}$ 24400 år), 5 % ^{244}Pu ($t_{1/2}$ 8.2×10^7 år)

- Beräkna medelatombvikten för Pu i behållaren år 1977.
- Beräkna medelatombvikten för Pu i behållaren år 2153.
- Fast PuO_2 består av Pu atomer (radie 1.75 Å) arrangerade i kubisk tätpackning och med O i de tetraediska hålen. Beräkna densiteten för PuO_2 år 1977.
- De bildade alfapartiklarna är ett mycket starkt oxidationsmedel och kommer att bilda en gas, vilken?
- Genom att använda densiteten i (c) har du beräknat den fria volymen till 3.348 cm^3 . Vad är trycket i tuben år 2153? (Antag att den bildade gasen diffunderar ut från det fasta materialet och att bildad UO_2 har samma volym som PuO_2 .)

4. Då eten löses i koncentrerad svavelsyra bildas etylvätesulfat. Om istället bensen löses på samma sätt i svavelsyra bildas bensensulfonsyra. I svavelsyra finns olika jämvikter bl.a. bildas den svaga nukleofilen vätesulfatjonen och elektrofilen svaveltrioxid. Eten och bensen är båda omättade föreningar men efter att reaktionerna är klara kommer man att finna att eten reagerat med vätesulfatjonen och bensen med svaveltrioxid.



- Skriv balanserade reaktionsformler för jämvikterna där vätesulfatjonen och svaveltrioxid bildas i svavelsyra.
- Förklara med mekanismer hur reaktionerna med eten och bensen ovan går till.
- Förklara varför eten och bensen reagerar på olika sätt.

5. En typ av enkel handvärmare består av en koncentrerad lösning av ättiksyrans natriumsalt, (det går tre mol vatten på varje mol natrium) innesluten i en kraftig plastpåse.

- Vad är ett vanligare namn på "ättiksyrans natriumsalt"?
- Är pH inne i påsen: sur, svagt surt, neutralt, svagt basiskt eller starkt basiskt?
- Ättiksyrans natriumsalt kristalliserar tillsammans med tre vattenmolekyler till en fast fas med $\Delta H_{\text{fus}}^\circ = 36 \text{ kJ/mol}$ vid 58°C . Tekniken bygger på att detta trihydrat kan bevaras underkyld och kristallisationsprocessen startas med ett "klick" på en inbyggd metallplatta. Om C_p för påsens innehåll är $2.5 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$, hur varm kan en sådan handvärmare teoretiskt bli?
- Kan handvärmaren användas flera gånger och hur ska den i så fall regenereras?

6 BIOKEMI KOO041 och KKB045. Äggvita består till största delen av globulära (dvs "runda") proteiner och 90% vatten. Det vanligaste är *ovalbumin* med 385 aminosyror. Anta nu att äggviteproteinerna är 100% albumin.

- Beräkna en ungefärlig molekylvikt för albumin och hur många vattenmolekyler det går på varje.
- När äggvitan vispas kommer albuminet att denaturera, vad innebär detta för dess struktur?
- I den blandning av proteiner, luft och vatten som den vispade äggvitan är, var kommer de opolära aminosyraresterna att vilja vara?
- Var fanns de opolära aminosyrorna från början i det globulära proteinet?
- Om man har fett, t.ex. från äggulan, närvarande när man vispar var kommer dessa molekyler att vilja vara och vad blir konsekvensen?

6 EJ BIOKEMI endast för Kf utan biokemi. Det har debatterats en del om det vettiga med silverinnehållande produkter med påstådd antibakteriell verkan, t.ex. tvättmaskiner. Råvattnet in till ett vattenverk har i Göteborg typiskt dessa värden: klorid 9 mg/l, silver $<0.05 \mu\text{g/l}$. Det skulle kunna vara så att dessa extremt låga värden (gränsvärdet är $10 \mu\text{g/l}$) beror på att silver fallit ut som AgCl(s) och istället befinner sig i något fast sediment eller dylikt.

a) Kontrollera om så är fallet.

b) Finns det någon kloridhalt som skulle göra så att gränsvärdet för löst silver inte skulle kunna uppnås?

c) NaCl(s) har samma typstruktur som AgCl(s) . Vilken av dessa har störst elektrostatiske gitterenergi (lattice energy)? Kan denna skillnad förklara ämnens olika löslighet i vatten?

7. Vincent van Gogh (1853-1890) utförde många, i efterhand världsberömda målningar, bl.a. av solrosor. Pigmentet i den gula färgen han använde var kromgult, PbCrO_4 (blykromat), och man misstänker att den något brunare tonen dessa tavlor numera har beror på att PbCrO_4 delvis omvandlats till $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ genom reaktion med sulfidjonerna i pigmentet zinkvitt, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{ZnS}$.

a) Vad är oxidationstalen för Pb och Cr i PbCrO_4 ?

b) Ge en rimlig balanserad reaktionsformel för bildandet av Cr_2O_3 (ta bara med de komponenter som reagerar).

c) Man tror att reaktionen initieras av UV-ljus, vilket också är fallet för många andra reaktioner, "organiska" såväl som "oorganiska". Vad är det för egenskaper hos ljuset och molekylerna som gör att det kan bli så?

d) Kromgult är ett olämpligt pigment även av andra orsaker, vilka?

8. Många insekter använder sig av feromoner, dvs flyktiga organiska substanser, för att kommunicera. Insektens receptorer, som känner av "doften" av feromonerna, är oftast extremt känsliga och specifika, både för molekylers struktur och stereokemi. Inför ett försök med syntetiskt framställda feromoner ska du planera tillverkning av ättiksyra-estrar av tre isomera hexanoler:

I S-3-Hexanol ättiksyraester

II R-3-Hexanol ättiksyraester

III 3-Metyl-3-pentanol ättiksyraester

Kolatomerna i dina produkter får endast komma från något eller några av följande startmaterial som du har till ditt förfogande:

Ättiksyraanhydrid $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$

3-Metyl-3-pentanol

3-Bromo-3-metylpentan

Ättiksyra

R-3-Hexanol

R-3-Bromohexan

Natriumacetat

Du fritt använda vilka övriga reagens du vill (syror eller baser, lösningsmedel etc).

Eftersom kemikalierna ovan har mycket olika pris är viktigt att du väl kan motivera ditt val av startmaterial och reaktionsväg!

a) Föreslå en reaktionsväg för att framställa I.

b) Föreslå en reaktionsväg för att framställa II.

c) Föreslå en reaktionsväg för att framställa III.

d) Rita en struktur som visar stereokemin för produkten I och för det startmaterial du har valt.

Lösningförslag

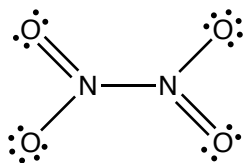
1.

a) ΔH_f° för NO_2 är $+33.18 \text{ kJ/mol}$, positivt och kan antas oberoende av temperaturen, reaktionen kräver därför tillskott av energi och försämrar bränselekonomin. Att reaktionen faktiskt sker beror på att den molära entropin för NO_2 är något högre än för syrgas och kvävgas och att det därför vid högre temperaturer ger ett negativt ΔG . (4p)

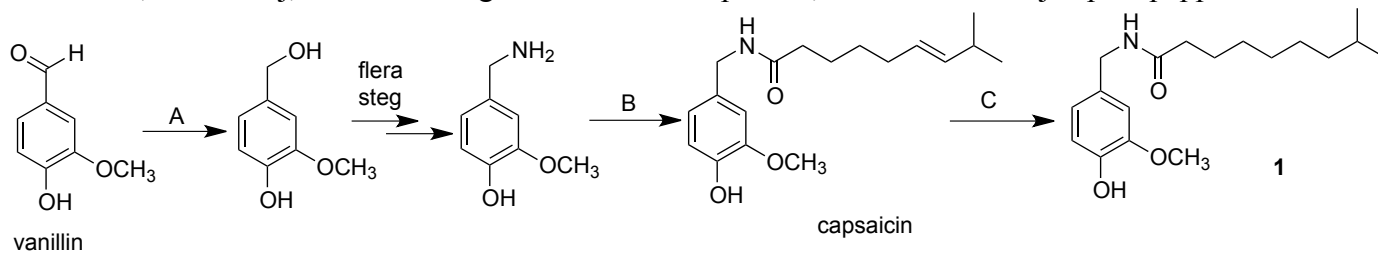
b) Vi har en sluten cykel som börjar och slutar med syrgas och kvävgas vid rumstemperatur och eftersom energi varken kan nybildas eller förstöras måste det totala energiutbytet bli noll för denna process. Den energi som "går åt" för att bilda oxiderna återfås i katalysatorsteget. (4p)

c) Molekylen är plantriangulär kring varje N och borde rimligtvis enligt vår enkla modell ha de två plantrianglarna vinkelräta mot varandra. I verkligheten är denna molekyl faktiskt platt vilket implicerar ett visst π -bindningsinslag som inte kan förstås genom de olika lewisstrukturerna. (4p)

N: $2 \cdot 5 = 10$
O: $4 \cdot 6 = 24$
summa 34

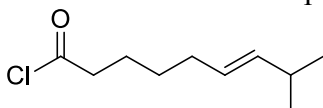


2. Vanillin, från vanilj, kan i flera steg omvandlas till capsaicin, som finns i bl.a. jalapeñopeppar.

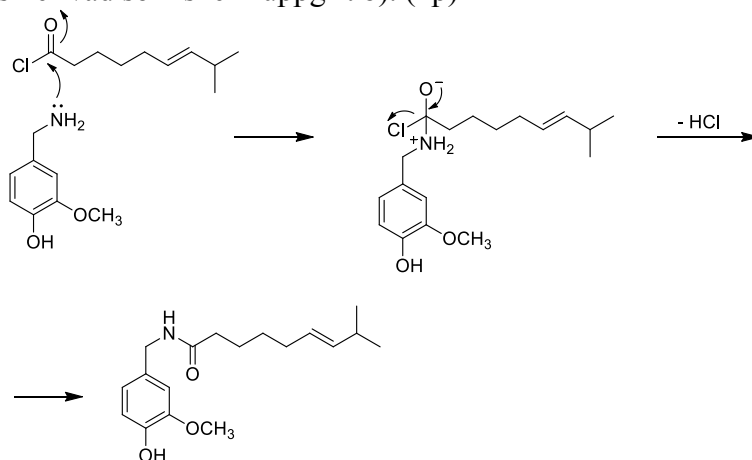


a) Vilket reagens A behövs för att genomföra det första steget? NaBH_4 (eller LiAlH_4) (2p)

b) Hur skall molekyl B se ut för att du skall kunna bilda capsaicin. (2p)



c) Visa med mekanismer vad som sker i uppgift b). (4p)



d) Vilken stereoisomer av alkenen har du i capsaicin, E eller Z? E (2p)

e) Vilka reagens behövs för att omvandla capsaicin till molekyl 1? (sista steget) vätgas och Pd/C eller Ni (fler metoder finns) (2p)

3. a) Atommassan = $(0.1 \cdot 238) + (0.85 \cdot 239) + (0.05 \cdot 244) = 239.15 \text{ g/mol}$ (2p)

b) År 2053 har det gått två halveringstider för ^{238}Pu och 75% har försvunnit (först 50% första 88 åren, sedan 50% av kvarvarande 50%) medan övriga isotoper knappats ändrat sig. Vi får alltså atommassan = $(0.1 \cdot 0.25 \cdot 238 / 0.925) + (0.85 \cdot 239 / 0.925) + (0.05 \cdot 244 / 0.925) = 239.24 \text{ g/mol}$

Där 0.925 är totala fraktionen Pu som vi har kvar. (3p)

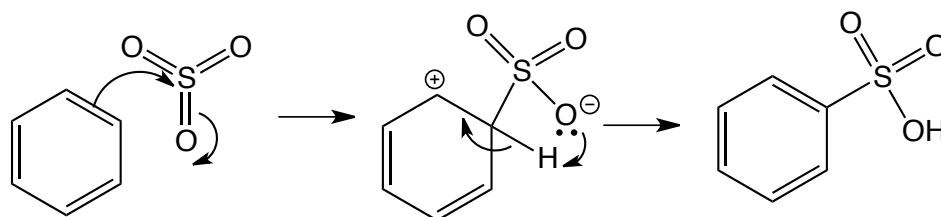
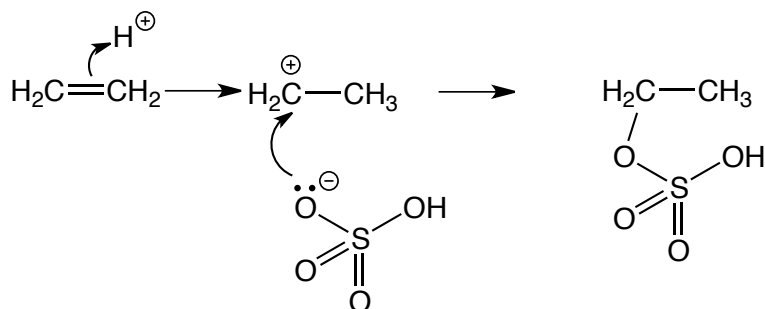
c) Kubisk tätpackning innebär kontakt längs sidans diagonal som alltså blir $4 \cdot 0.75 = 7 \text{ \AA}$. Pytagoras sats ger sedan kantlängden till 3.75 \AA Rymddiagonalen i enhetscellen blir $4 \cdot 2.338 \text{ \AA} = 9.352 \text{ \AA}$ och kantlängden a därmed $(9.352^2 / 3)^{1/2} = 5.303 \text{ \AA}$ och volymen 149.2 \AA^3 . En enhetscell innehåller $8/8 + 6/2 = 4 \text{ Pu}$ och 8 O vilket ger massan $4 \cdot (239.15 + 2 \cdot 16) / N_A = 1.801 \cdot 10^{-21} \text{ g}$ och densiteten $1.801 \cdot 10^{-21} \text{ g} / 149.2 \cdot 10^{-24} = 12.07 \text{ g/cm}^3$. Rätt förenklat, Pu^{2+} jonerna är mindre och inte riktigt tätpackade i verkligheten. Dock kan strukturen beskrivas korrekt på detta sätt. (3p)

d) Alfasönderfallet innebär att det bildas He^{2+} kärnor och dessa är ett starkt oxidationsmedel som tar åt sig 2 elektroner och bildar He(g) . (2p)

e) ^{238}Pu ($t_{1/2}$ 88 år), 75% har försvunnit. Från början har vi $88.053 / (239.15 + 2 \cdot 16) = 324.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ plutonium behållaren. Av detta är $32.47 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ^{238}Pu och 75% av dessa har blivit $\text{U} + \text{He}$, dvs vi har fått $0.75 \cdot 32.47 \cdot 10^{-3} = 0.0244 \text{ mol He}$. Insatt i allmänna gaslagen får vi $P = 0.0244 \cdot 0.08205 \cdot 298 / 3.348 \cdot 10^{-3} = 178 \text{ atm}$ (2p)

4.

a) $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$ och $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (4p)



b)(6p)

c) Drivkraften tillbaka till aromatisitet är väldigt hög. En nukelofil attack på intermediären skulle ge en produkt med högre (fri)energi än startmaterialet. (2p)

5.

a) Natriumacetat (t.ex. fråga 8!) (3p)

b) Detta är saltet av en svag syra och alltså en relativt stark bas, lösningen blir starkt basiskt. (3p)

c) Molmassan för natriumacetat är 136.7 g/mol och utvecklad värme per gram blir alltså $(3p) 32000 / 136.7 = 234 \text{ J/g}$ vilket ger en uppvärmning per gram på $234 / 2.5 = 93.6^\circ\text{C}$. Riktigt så hög temperaturökning får man inte pga förluster, olika C_p för fast och flytande natriumacetatrihydrat och ofullständig reaktion. (3p)

d) Man kan regenerera handvärmaren genom att smälta natriumacetatrihydratet igen, tex. i kokande vatten. Det gäller att verkligen lösa alla kristaller så att det inte finns några groddar att växa på för den underkylda lösningen. (3p)

6.

- a) Protein "ryggraden", C_2H_2NO väger ca 56 g/mol och i medeltal sitter det 3-6 C,N,O eller S på sidokedjan, om vi approximerar med 4 och räknar med 5 väten också får vi totalt per aminosyra 117 g/mol och totalt för hela proteinet $117 \cdot 385 = 45000$ g/mol vilket av en ren slump stämmer precis. (2p)
- b) När ett protein denaturerar förlorar det sin veckade form och för globulära proteiner innebär det att de förvandlas till mer eller mindre utrullade trådnystan. (2p)
- c) De opolära grupperna är hydrofoba och kommer att söka sig till luftbubblorna, som därmed blir stabiliserade. (4p)
- d) Fettet kommer att söka sig till de opolära grupperna och istället för luftbubblor får vi fettbubblor eller något ditåt som har mycket högre densitet och som därför kollapsar. (4p)

6 (Kf utan biokemi)

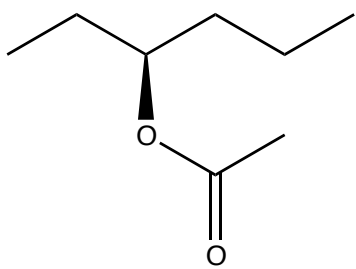
- a) Löslighetsprodukten för AgCl är $1.6 \cdot 10^{-10}$ vid 25° (kap 12), dvs $[Cl^-] \cdot [Ag^+] = 1.6 \cdot 10^{-10}$ vid jämvikt. Vi har:
 $[Cl^-] = 9 \cdot 10^{-3} / 35.45 = 2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l
 $[Ag^+] < 0.05 \cdot 10^{-6} / 107.87 = 4.6 \cdot 10^{-10}$ mol/l
 och får då $[Cl^-] \cdot [Ag^+] = 1.1 \cdot 10^{-13}$ vilket är mindre än löslighetsprodukten, dvs vi skulle kunna ha högre halter Ag utan att AgCl(s) faller ut. (4p)
- b) Om vi har $[Ag^+] = 4.6 \cdot 10^{-10}$ mol/l vad blir då kloridhalten om vi har jämvikt med fast AgCl?
 $[Cl^-] = 1.6 \cdot 10^{-10} / 4.6 \cdot 10^{-10} = 0.34$ mol/liter vilket är mycket högt! (4p)
- c) Ag^+ är större än Na^+ vilket ger högre elektrostatisk gitterenergi för NaCl eftersom avståndet mellan laddningarna är kortare. Detta kan inte förklara skillnaden i löslighet eftersom NaCl då borde vara mindre lösligt än AgCl. (4p)

7.

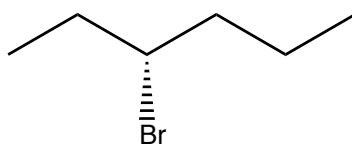
- a) Kromatjonen har laddning -2 därför måste bly vara Pb(II). I kromatjonen är syre -II och krom därför +VI. (3p)
- b) T.ex. $2CrO_4^{2-} + 10H^+ + 3S^{2-} \rightarrow Cr_2O_3 + 3S + 5H_2O$ svavel oxideras sedan vidare troligen ända till sulfat. (3p)
- c) UV ljusets fotoner är tillräckligt energirika för att excitera molekyler till tillstånd där bindningsförhållandena har ändrats, t.ex. spräcka en p-bindning genom $\pi-\pi^*$ excitation. (3p)
- d) Bly och krom(VI) är giftiga (3p)

8.

- a) *R*-3-Bromohexan och natriumacetat (S_N2) Alt. 1. *R*-3-Bromohexan och hydroxidjoner följt av 2. ättiksyra/syrakatalysator eller ättiksyraanhydrid (3p)
- b) Se 2 ovan med *R*-3-Hexanol (3p)
- c) 3-Metyl-3-pentanol + ättiksyraanhydrid (3p)
 3-Metyl-3-pentanol + ättiksyra/syrakatalysator -1p (bildas alken)
- d)



S-3-hexanol ättiksyraester



R-3-bromohexan