

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
INSTITUTIONEN FÖR KEMI- OCH BIOTEKNIK

**Tentamen i Kemi för K1 och Bt1 (KOO041)
samt Kf1 (KOO081), eventuellt med tillval biokemi (KKB045)**

110815 08.30-13.30 (5 timmar)

OBS! Kf med tillval biokemi (och Bt, K) måste välja biokemialternativet på fråga 7.

Examinator: Björn Åkerman tel. 5042

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.

Rättningskriterier: Alla uppställda ekvationer och faktauppgifter från kursböckerna skall anges som bok och sida. Gör gärna approximationer, men glöm inte att beskriva dom. **Saknad enhet** i svaret drar automatiskt 1 poäng för varje deluppgift.

Notera att vissa tal är av "öppen" karaktär och testar förmågan att föra kemiska resonemang. Lösningar som avviker från den avsedda kan ändå ge upp till full poäng.

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 2010-2011 adderas till resultatet. Får man 47 tentamenspoäng eller färre får maximalt 15 bonuspoäng användas.

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

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

1. Svensk pappersindustri strävar efter att bli självförsörjande på energi, och en möjlig energikälla är "svartluten" som blir kvar när veden kokats och cellulosan avskiljts. Svartluten innehåller i runda tal 50 vikts-% ligninrester (med den ungefärliga empiriska formeln $C_5H_4O_2$) och 50 vikts-% vatten.

Utgå från ett testprov på 1 kg svartlut som har temperaturen 25°C .

- Hur många mol kol finns i testprovet? (3p)
- Gör en överslagsberäkning av hur mycket värme som utvecklas då testprovet förbränns till koldioxid om kolet i svartluten kan behandlas som $C(s)$. (3p)
- Kommer det utvecklade värmnet räcka för att förångna vattnet i testprovet? (3p)
- Kan förbränningen av svartluten ge ett netto-bidrag av energi? (3p)

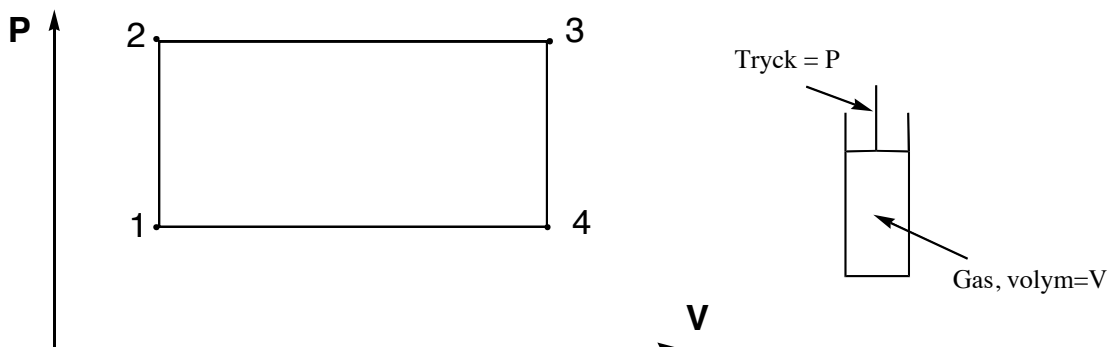
2. Mjölk är ett komplicerade system ur kemisk synpunkt, men i en grov förenkling kan vi betrakta mjölk som en blandning av vatten och fett som också innehåller små mängder fettsyror.

- Är mjölk en lösning i kemisk mening? Om inte, vad är det då? Gör en schematisk skiss över hur molekylerna i mjölk är organiserade och den roll fettsyrorna spelar. (6p)
- Ett kritiskt moment i beredningen av kaffe-latte och cappuccino är uppvärmningen av mjölken. Vid ca 80° och däröver bildas en oönskad slemmig hinna på mjölken, vilket visar att mjölk innehåller en fjärde komponent utöver vatten, fett och fettsyror. Vilken ytterligare beståndsdel är det som ger hinnan vid uppvärmning, och vad är det som har hänt? (6p)

3. Bilmotorer bygger på att förbränning av bensen avger värme, och att den utvecklade energin expanderar en gas som får en kolv att röra sig i en cylinder.

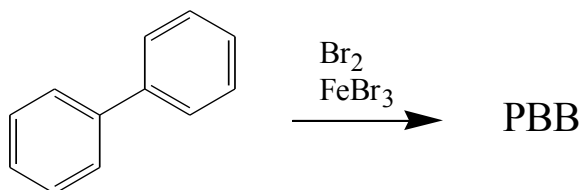
- Skriv en balanserad reaktionsformel då oktan (en av komponenterna i bensen) förbränns fullständigt med syrgas. (3p)
- Beräkna hur mycket värme som utvecklas per mol oktan vid normalt atmosfärstryck (1 atm) och 298K. (3p)

Ett viktigt verktyg för att analysera motorns effektivitet är pV-diagrammet i Figuren, där kurvan som går mellan punkterna 1,2,3,4 visar hur tryck (P) och volym (V) hos gasen ändras under en cykel där kolven går fram och tillbaka i cylindern.



- (c) Vilken storhet kan utläsas från arean i rektangeln i PV-diagramet? *Tips: använd enhetsanalys* (3p)
- (d) Antag att gasen expanderar vid konstant temperatur i steget 2-3. Ökar eller sjunker dess entropi? (3p)

4. Bromerade flamskyddsmedel från bland annat gamla bildskärmar är ett nyligen uppmärksammat miljöhot. Ett exempel på en sådan grupp av föreningar är polybromerade bifenyler (PBB), som framställs genom elektrofil aromatisk bromering av kolvättet bifenylyl



- a) Med ett överskott av brom bildas en enda isomer av hexabrombifenylyl, $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_6$. Rita en struktur för denna förening. En fenylgrupp är en aktiverande substituent även när den är bromerad. (4p)
- b) Om underskott av brom används kan man isolera tre stycken isomera dibrombifenylyler $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2$ från reaktionsblandningen. Rita deras strukturer. (4p)
- c) Hur många dibromfenylisomerer finns det överhuvudtaget? (4p)

5. När ammoniumcyanat ($\text{A} = \text{NH}_4\text{OCN}$) löses upp i vatten kan det omvandlas till urea (urinämne = NH_2CONH_2).

- a) Skriv en balanserad reaktionsformel (2p)
- b) Rita Lewis-strukturen för urea och för de två jonerna som ingår i saltet A. Ange formell laddning på alla atomer. (4p)
Tips: C är centralatom i jonen OCN.

Tabellen ger den mängd urea (gram) som bildats efter olika tider t (vid 25°C), vid den startkoncentrationen av A som fås om 22.9 g NH_4CNO löses upp i 1 liter vatten.

t/min	0	20	50	65	150
m(urea)/g	0	7.0	12.1	13.8	17.7

- c) Beräkna den molära koncentrationen av A som finns kvar vid de olika tiderna. (3p)
- d) Utifrån data i c) avgör om reaktionen $\text{A} \rightarrow \text{urea}$ är av 1:a eller 2:a ordningen. (3p)

6. Hydrazin $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ och väteperoxid H_2O_2 är två vätskor som kan reagera våldsamt med varandra och därför används som raketbränsle.

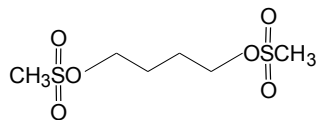
- a) Rita Lewisstrukturer för dessa båda föreningar. (2p)

b) Skissa en bild av molekylernas tredimensionella struktur. (2p)

c) Varför är hydrazin och väteperoxid vätskor vid rumstemperatur, när etan CH_3CH_3 är en gas? (3p)

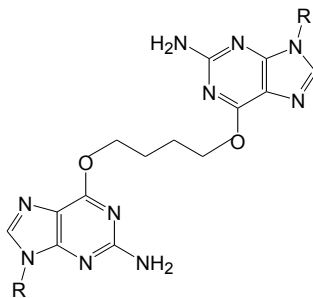
d) Balansera reaktionen när flytande hydrazin och väteperoxid reagerar och bildar vattenånga och kvävgas som enda produkter. Hur mycket värme utvecklas per mol hydrazin? (5p)

7. **MED Biokemi (K, Bt och Kf med biokemi).** *Busulfan* är ett cellgift som används i behandlingen av vissa typer av leukemi. Figuren visar hur busulfan är en di-ester av 1,4-butandiol med metansulfonsyra.



Figur7.1: *Busulfan*

Metansulfonat-anjonen CH_3SO_3^- är en mycket bra lämnande grupp, och båda ändarna av busulfan kan genomgå nukleofil substitution i med guanosin (G) i cellens DNA.



Guanosin G. R är deoxyribos från ”ryggraden” i DNA

Busulfan har visat sig kunna bilda en brygga mellan två G-baser, antingen mellan två G på olika DNA-strängar, eller mellan två G i samma DNA-sträng.

- Om de två *olika* strängarna i DNA-dubbelspiralen binds samman på detta sätt kan det förhindra flera processer som är livsviktiga för cellen. Ge ett exempel! (2p)
- Om två G på *samma* sträng bryggas samman så kan det leda till att -CC- i den kodande strängen istället kommer tolkas som -TT-. Ange två mutationerna (dvs aminosyrabyten) som kan uppstå av ett sådant misstag, och hur det påverkar aminosyrorernas hydrofobicitet. (6p)
- Busulfan kan inaktiveras genom reaktion med andra nukleofiler, t.ex. i proteiner. Namnge två aminosyror vars sidokedjor skulle kunna fungera som nukleofiler och reagera med busulfan. Vilka är de nukleofila grupperna i dina aminosyror? (4p)

		Second letter				
		U	C	A	G	
First letter	U	UUU } Phe UUC } UUA } Leu UUG }	UCU } UCC } Ser UCA } UCG }	UAU } Tyr UAC } UAA Stop UAG Stop	UGU } Cys UGC } UGA Stop UGG Trp	U C A G
	C	CUU } CUC } Leu CUA } CUG }	CCU } CCC } Pro CCA } CCG }	CAU } His CAC } CAA } Gln CAG }	CGU } CGC } Arg CGA } CGG }	U C A G
	A	AUU } AUC } Ile AUA } AUG Met	ACU } ACC } Thr ACA } ACG }	AAU } Asn AAC } AAA } Lys AAG }	AGU } Ser AGC } AGA } Arg AGG }	U C A G
	G	GUU } GUC } Val GUA } GUG }	GCU } GCC } Ala GCA } GCG }	GAU } Asp GAC } GAA } Glu GAG }	GGU } GGC } Gly GGA } GGG }	U C A G

7 UTAN biokemi (endast för Kf utan biokemi).

Gasen kloridoxid ClO_2 är ett starkt oxidationsmedel som bland annat används för att bleka pappersmassa. I den här uppgiften ska du uppskatta den molära entropin S_m° för ClO_2 genom att jämföra med tre andra gasformiga dioxider med kända entropivärden: koldioxid CO_2 , svaveldioxid SO_2 och kvävedioxid NO_2 .

- Rita Lewisstrukturer och använd VSEPR för att uppskatta bindningsvinkeln för dessa tre oxider samt för kloridoxid (en oparad elektron spelar samma roll i VSEPR som ett ensamt elektronpar). (4p)
- Ta fram värden för den molära entropi (S_m°) för CO_2 , SO_2 och NO_2 ur tabell. Finns några samband mellan molär entropi och geometri? (4p)
- Uppskatta värdet på S_m° för ClO_2 ? Motivera! (4p)

8.

Karboxylföreningar är viktiga i organisk syntes.

- Rita Lewis-strukturen för acylkloriden $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$ och ange dess tredimensionella struktur runt centralatomen (C). R är en alkyl-substituent. (3p)

I en substitutionsreaktion ersätts den lämnande gruppen ($\text{L} = \text{Cl}^-$) med en ny substituent.

- Är substitutionen i karboxylföreningar nukleofil eller elektrofil? Motivera utifrån ditt svar i a). Är $\text{L} = \text{HCOO}^-$ bättre eller sämre lämnande grupp än Cl^- ? Motivera ditt svar. (3p)

Acylkloriden $\text{HC}(=\text{O})\text{Cl}$ kan tillverkas genom substitution i myrsyra HCOOH trots att OH^- är en sämre lämnande grupp än Cl^- . Tricket är att använda tionylklorid $\text{ClS}(=\text{O})\text{Cl}$ som substitutionsreaktant i en reaktion där det också bildas HCl och SO_2 .

c) Skriv en balanserad reaktionsformel. (3p)

Enligt CCGW är drivkraften att produkterna HCl och SO₂ är gaser.

d) Testa detta påstående genom att beräkna reaktionsentalpin och reaktionsentropin vid 298

K. Data som saknas finns i kurslitteraturen. Slutsats? (3p)

Tips: Är det entalpin eller entropin som driver reaktionen?

Termodynamiska data vid 298K

	HCOOH (l)	CIS(O)Cl (l)	HC(O)Cl(l)	HCl (g)	SO ₂ (g)
ΔH_f° (kJ/mol)		-785	-376.56		
S_m° (J/K/mol)		220	246.52		

Lösningförslag

1.

a) 1 kg svartlut innehåller 500 g $C_5H_4O_2$, dvs $500g/[96g/mol] = 5.2 \text{ mol } C_5H_4O_2$, dvs $5 \cdot 5.2 = 26.0 \text{ mol C}$.

b) Värmeutvecklingen (vid konstant tryck) ges av reaktionsentalpin ΔH_r° vid fullständig förbränning av $C(s)$ enligt reaktionen $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2$

Reaktionsentalpin är $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(CO_2(g)) - \Delta H_f^\circ(C(s)) - \Delta H_f^\circ(O_2(g)) = -393.51 - 0 - 0 = -393.51 \text{ kJ/mol}$. Detta är per mol reaktion, dvs per mol C. Förbränningen av 26 mol $C(s)$ utvecklar då $26 \text{ mol} \cdot 393.51 \text{ kJ/mol} = 10231 \text{ kJ}$ värme eftersom reaktionen är exoterm (negativ reaktionsentalpi).

c) Förångningsentalpin för vatten är 44 kJ/mol vid $298K$ (AJ Tabell 7.3, s258). Testprovet innehåller 500 g vatten, dvs $500g/[18g/mol] = 28 \text{ mol}$ vatten, så förångningen av vattnet kräver $28 \text{ mol} \cdot 44 \text{ kJ/mol} = 1222 \text{ kJ}$.

d) Ja. Det återstår $10231 - 1222 = 9000 \text{ kJ}$ värmeenergi även om allt vatten förångas.

2.

a) De hydrofoba fett-molekylerna i mjölken kommer sky vattnet. Fettsyror kan hjälpa fetterna att bilda droppar i vattnet (en emulsion) genom att vända sina hydrofila delar mot vattnet medan deras hydrofoba delar sitter i fett-dropparna.

b) Hinnan bildas av proteiner i mjölken, den förhöjda temperaturen gör att proteinerna denaturerar och blir amfifila.

3.

a) $2C_8H_{18}(l) + 25O_2(g) \rightarrow 16CO_2(g) + 18H_2O(l)$

b) Vid konstant tryck 1 bar är $q = \Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{produkter}) - \Delta H_f^\circ(\text{reaktanter}) = 16 \Delta H_f^\circ(CO_2(g)) + 18 \Delta H_f^\circ(H_2O(l)) - 2 \Delta H_f^\circ(C_8H_{18}(l)) - 25 \Delta H_f^\circ(O_2(g)) = (298K) = 16 \cdot (-393.51) + 18 \cdot (-285.83) - 2 \cdot (-249.9) - 25 \cdot (0) = -651.4 \text{ kJ/mol}$. Detta är för två mol oktan, så per mol oktan blir det $q = -326 \text{ kJ}$. Negativt q betyder att reaktionen är exoterm, dvs avger värme.

c) Enheten för arean är $p \cdot V = N/m^2 \cdot m^3 = Nm = J$, dvs energi. Om cykeln sker reversibelt motvarar arean i PV-diagrammet det utförda arbetet $w = \text{kraft} \cdot \text{väg}$ (AJ s238).

d) När volymen för en gas ökar vid konstant temperatur så ökar gasens entropi för att molekylerna kan röra sig på fler sätt. (AJ s301).

4. Svar saknas

5.

a) $NH_4CNO \rightarrow NH_2CONH_2$

b)

c) Startkoncentrationen av ammonium-cyanat A är $c_0 = [22.9g/60g/mol]/[1 \text{ liter}] = 0.381 \text{ M}$. Den förbrukade massan av A är densamma som den bildade massan $m(t)$ av urea U, de är isomerer och därför har samma molekylvikt och reagerar i ett 1:1-förhållande. Alltså är den molära A-koncentrationen $c(t) = c_0 - m(t)/60$.

d) En graf av $1/c(t)$ mot t är linjär, vilket tyder på en andra ordningens reaktion.

6. Svar saknas

7. MED Biokemi (K, Bt och Kf med biokemi).

a)

DNA-replikation bygger på att de två DNA-strängarna bara hålls ihop av svaga vätebindningar. Om strängarna är kovalent förenade kommer DNA-polymeras inte lyckas sära på dom och cellen kommer inte kunna dela sig.

b)

Tabellen på genetiska koden visar att CC ingår i kodonen

UCC: Ser
CCU: Pro
CCC: Pro
CCA: Pro
CCG: Pro
ACC: Thr

Byter man CC mot TT (dvs mot UU eftersom tymin T byts mot uracil U i protein-kodande mRNA) får man följande kodon, och motsvarande aminosyror enligt samma tabell.

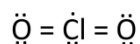
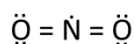
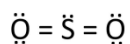
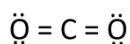
UUU: Phe
UUU: Phe
UUU: Phe
UUA: Leu
UUG: Leu
AUU: Ile

Alla dessa mutationer innebär att man byter en mer eller mindre hydrofil aminosyra (serin, prolin, treonin) mot en rent hydrofob (fenyylalanin, leucin eller isoleucin). (AJ femte utgåvan, Tabell 19.4, s778)

c) Alla aminosyror vars sidokedjor innehåller fria elektronpar.

7. UTAN Biokemi.

a) Lewis-strukturer



CO₂ är rak (16 valenselektroner (ve), inga fria elektronpar (ep) på centralatomen C, linjär elektron-fördelning), SO₂ är böjd 120° (18ve, ett fritt ep på S, plantrigonal e-fördelning), NO₂ är böjd 120° (17ve, en oparad elektron på N, plantrigonal e-fördelning), ClO₂ är böjd 109° (19ve, en oparad e och ett fritt ep på Cl, tetraedisk e-fördelning).

b) Tabellen (AJ Appendix 2) visar att molära entropin för en böjd molekyl (240-250 J/K/mol) är rejält högre än för en analog rak molekyl (210 kJ/K/mol). Anledningen är att en böjd molekyl kan rotera på tre sätt, en rak bara på två.

	CO ₂ (g)	NO ₂ (g)	SO ₂ (g)	ClO ₂ (g)
S _m ^o (J/K/mol)	213.74	240.06	248.22	?
Struktur	rak	böjd	böjd	böjd
M (g/mol)	44	46	64	67

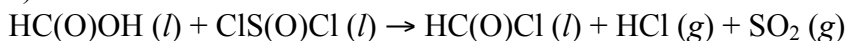
c) Eftersom ClO₂ är böjd kommer den ha en molär entropi runt 240-250 J/K/mol. Dessutom ökar S_m^o med ökande massa (AJ s306, Figur 8.13) så ett troligare värde är 250 J/K/mol eftersom molmassan för ClO₂ är nästa samma som för SO₂ och betydligt högre än för NO₂.

8.

a) Plan-trigonal geometri eftersom elektronfördelningen runt central-atomen (C) är plan-trigonal och den har tre substituenten.

b) Nukelofil substitution eftersom centrala C-atomen blir positivt laddad mha den elektronegativa O-substituenten. HCOO⁻ (pK_{aH} = 5) är sämre lämnande grupp eftersom Cl⁻ (pK_{aH} = -7) är en svagare bas (CGWW s283).

c) Balanserad reaktionsformel



d) Saknade termodynamiska data finns i AJ, Appendix 2.

	HC(O)OH (l)	ClS(O)Cl (g)	HC(O)Cl(l)	HCl (g)	SO ₂ (g)
ΔH _f ^o (kJ/mol)	-424.72	-785	-376.56	-92.31	-296.83
S _m ^o (J/K/mol)	128.95	220	246.52	186.91	248.22

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{produkter}) - \Delta H_f^\circ (\text{reaktanter}) = \Delta H_f^\circ (\text{HC(O)Cl (l)}) + \Delta H_f^\circ (\text{HCl (g)}) + \Delta H_f^\circ (\text{SO}_2 \text{ (g)}) - \Delta H_f^\circ (\text{HC(O)OH (l)}) - \Delta H_f^\circ (\text{ClS(O)Cl (l)}) = -376.56 + (-92.31) + (-296.83) - (-424.72) - (-785) = +444.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_r^\circ = S_m^\circ (\text{produkter}) - S_m^\circ (\text{reaktanter}) = S_m^\circ (\text{HC(O)Cl (l)}) + S_m^\circ (\text{HCl (g)}) + S_m^\circ (\text{SO}_2 \text{ (g)}) - S_m^\circ (\text{HC(O)OH (l)}) - S_m^\circ (\text{ClS(O)Cl (l)}) = 246.52 + 186.91 + 248.22 - 128.95 - 220 = +332.7 \text{ J/K/mol}$$

Reaktionsentalpin är positiv så den kan inte ge en spontan reaktion. Reaktionsentropin är positiv, vilket stämmer bra med att gaser bildas, så den kan ge negativt ΔG och driva reaktionen.

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ = 444\,000 \text{ J} - 298\text{K} * 332.7 \text{ J/K/mol} = +344.9 \text{ kJ/mol} > 0, \text{ dvs ej spontan vid standardtillstånd. I labbet kommer partialtrycken av både HCl och SO}_2 \text{ vara mycket lägre än 1 bar, vilket kommer att öka drivkraften för reaktion åt höger.}$$