

Tentamen för

Kemi och biokemi för Bt1 (KOO041), K1 (KOO042) och Kf1 (KOO081)

130312

Skriv din tentamenskod på alla inlämnade blad.

Examinator: Björn Åkerman tel. 3052

Hjälpmedel: Egna skrivdon och kalkylator inklusive linjal, och valfri upplaga av följande böcker: 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 (tex AJ) och sida. Gör gärna approximationer, men ange då de antaganden du gör. **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.

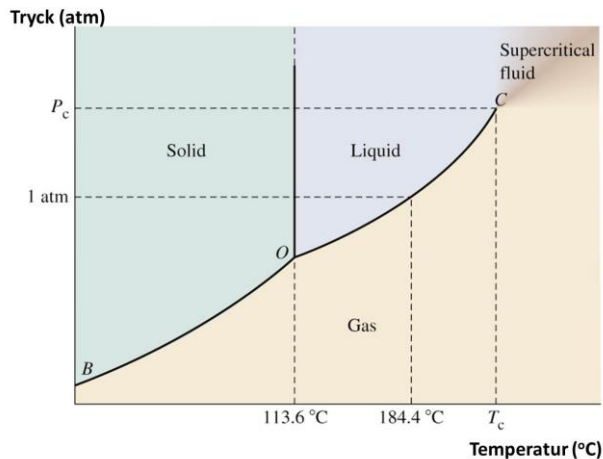
Skrivningen omfattar 96 poäng med 12 poäng per uppgift. 48 poäng fordras för betyg 3, 63-84 betyg 4, över 84 för betyg 5. Bonuspoäng läsåret 2012-2013 adderas till resultatet. Får man 47 tentamenspoäng eller färre får maximalt 15 bonuspoäng användas.

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

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

1. Figuren visar fasdiagrammet för jod.

- Är jod fast, flytande eller gas under normala betingelser? (25°C och 1 atm) (4p)
- Jod övergår direkt till gasfas (sublimerar). Beräkna sublimeringsvärmets vid standard tillstånd. (4p)
- Beräkna sublimeringstemperaturen vid standardtillstånd. (4p).



2. I gasfas tenderar jodatomen att bilda diatomära molekylen I_2 . Jämviktskonstanten för jodmolekylens dissociation $I_2(g) \rightarrow 2I(g)$ är $K_c = 3.76 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ vid 1000 K. Jodatomen rekombinerar utan mätbar aktiveringsenergi, och vid 1000K är hastighetskonstanten $k_{\text{rek}} = 1.9 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$.

- Vad är hastighetskonstanten för jodmolekylens dissociation vid 1000 K? (3p)
- 2 g jod införs i en evakuerad behållare på 0.5 liter som sedan värms till 1000 K. Hur stor andel av jodmolekylerna är dissocierade vid jämvikt? (3p)
- Uppskatta hur lång tid tar det innan jämvikten i b) ställer in sig. *Tips:* Bortse från bakåtreaktionen och anta att det tar två halveringstider för att nå jämvikt. (3p)
- Utifrån jods dissociationsenergi, uppskatta hur stor andel av jodmolekylerna som är dissocierade och hur snabbt jämvikten ställer in sig om reaktionen i stället sker vid 500K. (3p)

3. Stenungsunds kommunvapen innehåller en förenklad kolvätemolekyl med formeln C_3H_6 .

- En molekyl som tillverkas i Stenungsund är propen (propylen). Ange en annan isomer med formeln C_3H_6 , och rita de båda strukturerna. (2p)
- Då propen reagerar med saltsyra bildas uteslutande en produkt. Rita mekanismen för reaktionen. Då 1,3-butadien reagerar med HCl under identiska förhållanden bildas två produkter. Rita de två strukturerna och ange den dominerande produkten. Förklara varför det bildas två produkter från butadien men bara en från propen. (4p)

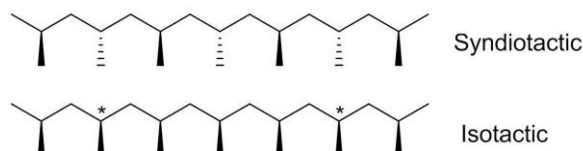


På Borealis tillverkas polypropylen genom polymerisering av propen. I första steget reagerar två propenmolekyler med varandra och bildar 4-metyl-2-penten.

- Teckna mekanismen om reaktionen sker via en syra-katalyserad reaktionsväg. (2p)

Genom att stegvis upprepa reaktionen i c) adderas en propen-molekyl i taget så att polypropylen bildas. Figuren visar två av flera möjliga stereoisomerer hos polypropylen.

- Bestäm stereokemin (R eller S) för de två kolen som är markerade med en stjärna. (2p)
- Den syndiotaktiska formen har en smältpunkt på 160°C medan den isotaktiska formen smälter först vid 200°C. Vad tyder skillnaden i smältpunkt på? (2p)

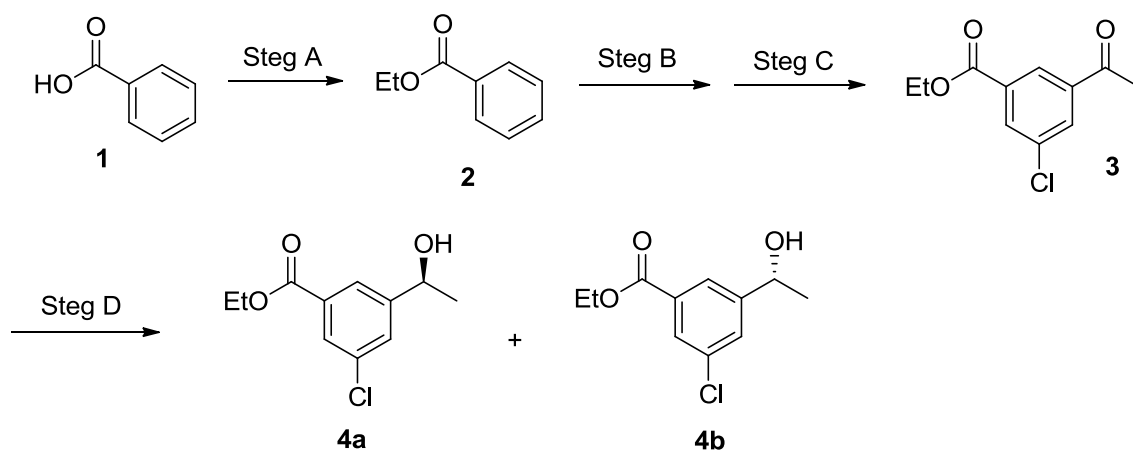


4. När global uppvärmning diskuteras dras ofta alla fossila bränslen över en kam, men hur skall man jämföra dem på bästa sätt?

a) Rangordna metan (naturgas), flytande kolväten och kol genom att beräkna hur mycket förbränningsvärme de ger per mängd producerad växthusgas. *Tips:* Välj ett flytande kolväte som får motsvara bensin. (6p)

b) Ett problem med metan ("biogas") är att transportererna kräver att gasen komprimeras. Jämför den värmeenergi som fås vid förbränning av metan med arbetet då samma mängd CH₄ komprimeras från 1 till 100 bar. (6p)

5. Bensoesyra (**1**) är ett konserveringsmedel för sylt som finns naturligt i lingon och tranbär, men den är också ett användbart startmaterial för organisk syntes.



- Vilka reagens behövs då bensoesyra omvandlas till molekyl **2** och ange mekanismen för denna reaktion. (4p)
- För att bilda molekyl **3** krävs två steg, B och C. Ange vilka reagens som behövs i vardera steg. Var noga med ordningen på de två stegen genom att ange vilket reagens du skulle använda först. (6p)
- Vilket reagens skulle du använda för att genomföra steg D? (2p)

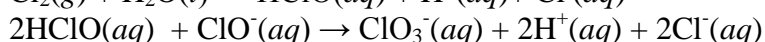
6. I Sverige produceras cirka 115 000 ton natriumklorat (NaClO₃) per år, främst för att bleka pappersmassa. En vanlig tillverkningsprocess är att natriumklorid i vattenlösning omvandlas till natriumklorat och vätgas.

a) Teckna en balanserad nettoreaktion (4p)

Första steget i nettoreaktionen är ofta elektrokemisk omvandling av kloridjonerna till klorgas medan vatten sönderdelas till vätgas.

b) Teckna anodreaktion, katodreaktion och totalreaktionen. (4p)

I två efterföljande steg används klorgasen för att göra klorat på rent kemisk väg



c) Hur länge behöver man köra elektrolysen för att tillverka 1g NaClO₃ om man använder strömstyrkan 1A? (4p)

7. Överskott av fosfatjoner bidrar till övergödning av åar och sjöar, och kan leda skelettskador vid för höga fosfathalter i blodet (hyperfosfatemi). Vanliga botemedel är att fälla ut fosfaterna som salter med låg löslighet så de kan filtreras bort, antingen med aluminiumsulfat uti naturen eller med lantankarbonat $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ mot hyperfosfatemi.

Tabellen ger löslighetsprodukten för AlPO_4 och LaPO_4 i vatten.

Salt	$K_s (\text{M})^2$
LaPO_4	$7,1 \cdot 10^{-27}$
AlPO_4	$9,8 \cdot 10^{-21}$

- Beräkna koncentrationen av en mättad lösning av lantanfosfat. (4p)
- I magsäckens sura miljö reagerar lantankarbonat med saltsyra och bildar koldioxid och den mest förväntade lantanjonen. Skriv en balanserad reaktionsformel. (2p)
- AlPO_4 skakas till jämvikt ihop med 0,050 M Na_3PO_4 . Beräkna koncentrationen av Al^{3+} -joner i lösningen. (4p)
- Vilket fosfat skulle först falla ut om en lösning med lika stor koncentration av aluminium- respektive lantanjoner långsamt sätts till en lösning som innehåller fosfatjoner? (2p)

8. I den här uppgiften jämför du Hückel-beräkningar på 1,3-butadien och cyklobutadien.

För 1,3-butadien fås molekylorbitaler med energierna $E_1 = -1.62\beta$, $E_2 = -0.62\beta$, $E_3 = 0.62\beta$ och $E_4 = 1.62\beta$, där $\beta = 10 \text{ eV}$.

- Gör upp ett energinivådiagram för 1,3-butadien och motivera vilka av molekylorbitalerna som är HOMO respektive LUMO. (4p)
- Beräkna våglängden för excitation av en elektron från HOMO till LUMO. (3p)

För cyklobutadien fås molekylorbitaler med energierna $E_1 = -2\beta$, $E_2 = 0$, $E_3 = 0$ och $E_4 = 2\beta$ med samma värde på β .

- Utifrån Hückelberäkningarna, förväntas 1,3-butadien eller cyklobutadien vara stabilast? Motivera ditt svar. (2p)
- Förbrännings-värmet för 1,3-butadien är -2540.4 kJ/mol och för cyklobutadien är det -2534 kJ/mol . Hur väl stämmer Hückel-teorin med experiment? (3p)

Lösningsförslag

1.

a) Fast.

$$b) \Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_f^\circ(\text{g}) - \Delta H_f^\circ(\text{s}) = 62.44 - 0 = 62.44 \text{ kJ/mol}$$

$$c) T_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{sub}} / \Delta S_{\text{sub}} = [\Delta H_f^\circ(\text{g}) - \Delta H_f^\circ(\text{s})] / [S_m^\circ(\text{g}) - S_m^\circ(\text{s})] = 62440 / (260.69 - 116.14) = 431 \text{ K.}$$

2.

$$a) k_{\text{diss}} = K_c \cdot k_{\text{rek}} = 3.76 \cdot 10^{-3} \cdot 1.9 \cdot 10^{11} = 7.1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$$

$$b) K = (2x)^2 / (c_{\text{tot}} - x) \Rightarrow x / c_{\text{tot}} = 0.217 \text{ (22\% dissocierade)}$$

c) Bortse från bakåtreaktionen. Första ordningens dissociation har halveringstiden

$$\ln(2) / k_{\text{diss}} = 10^{-9} \text{ s} = 1 \text{ ns, dvs. efter ca 2 ns har jämvikt ställt in sig.}$$

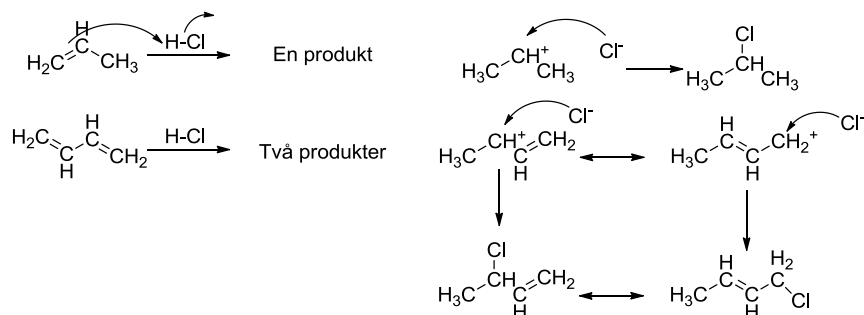
d) Från Atkins&Jones (kap 2) är dissociationsenergin för I_2 , $D_0 = 139 \text{ kJ/mol}$. Detta är också aktiveringsenergin för dissociationsreaktionen eftersom rekombinationsreaktion sker utan aktiveringsenergi. Vidare så medför avsaknaden av aktiveringsenergi att rekombinationsreaktionen approximativt har samma hastighetskonstant och att dissociationsreaktionen vid 500 K är $k_{\text{diss}}(500) = k_{\text{diss}}(1000) \cdot \exp\{(D_0/R)(1/1000 - 1/500)\} = 7.1 \cdot 10^8 \cdot 5.48 \cdot 10^{-8} = 39 \text{ s}^{-1}$ (ur Arrheniusekvationen). Jämviktskonstanten blir vid 500 K: $K_c = k_{\text{diss}} / k_{\text{rec}} = 39 / 1.9 \cdot 10^{11} = 2.0 \cdot 10^{-10}$ så andelen dissocierad är mycket liten, $x / c_{\text{tot}} = 9 \cdot 10^{-7}$. Med samma argument som ovan tar det ca 35 ms för reaktionen att komma till jämvikt vid 500 K.

3,

a)

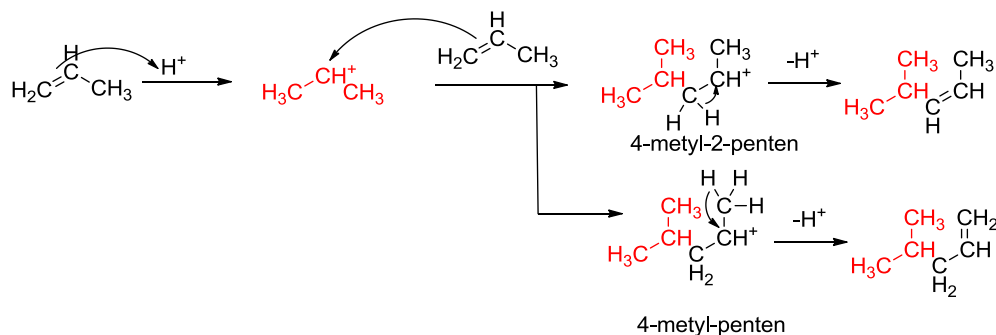


b)

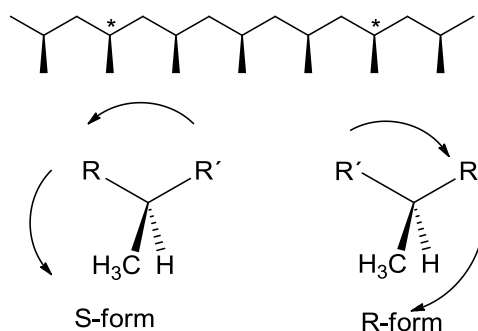


I översta reaktionen bildas endast en produkt eftersom det endast bildas en karbokation. I den undre reaktionen finns det möjlighet till två karbokationer på grund av resonans

c)



Det finns egentligen två möjliga vägar, den övre är mer dominerande produkt och den som efterfrågas i frågan. Den följer Zaitsevs regel, den mest substituerade alkenen bildas.



- d) För rena kolväten bestäms smältpunkten av London-krafterna mellan polymerkedjorna eftersom andra typer av intermolekylär växelverkan kan försummas (inga vätebindningar; svaga dipoler). För isomerer (samma antal elektroner) blir London-växelverkan starkare ju närmare kolväte-molekylerna kommer varandra (AJ s 176). Den högre smältpunkten för den isotaktiska formen tyder på att polymerkedjorna packas bättre om metylgrupperna är riktade åt samma håll.

4.

- a) Jämför förbränningsentalpi per bildad CO₂ molekyl och använd oktan som modell för flytande långa kolväten och grafit för kol.

$$\text{metan, } \Delta H_c^\circ = -890 \text{ kJ/mol, } \Delta H_c^\circ/n_{\text{CO}_2} = -890/1 = -890 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{oktan, } \Delta H_c^\circ = -5471 \text{ kJ/mol, } \Delta H_c^\circ/n_{\text{CO}_2} = -5471/8 = -684 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{C(gr), } \Delta H_c^\circ = -393.5-1.9 = -395.4 \text{ kJ/mol, } \Delta H_c^\circ/n_{\text{CO}_2} = -395.4 / 1 = -395 \text{ kJ/mol}$$

Metan är alltså dubbelt så bra som kol per mängd koldioxid räknat. Sedan måste man ta hänsyn till andra CO₂-utsläpp till exempel är det nog billigare att frakta kol än naturgas.

- b) En reversibel process ger en undre gräns för det minsta arbete som krävs för att utföra en isoterm kompression av en mol ideal gas från volym V₁ till V₂:

$$w = -RT \ln(V_2/V_1)$$

och eftersom P₁V₁ = P₂V₂ = RT

$$w = +RT \ln(P_2/P_1) = 8.314 \cdot 293 \cdot \ln(100/1) = +11.2 \text{ kJ.}$$

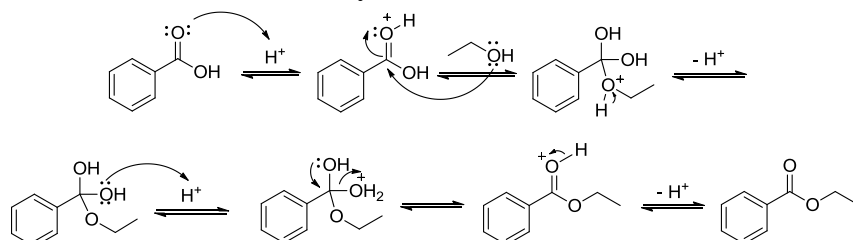
Arbetet som krävs för en isoterm, irreversibel kompression av en mol ideal gas med konstant yttre tryck P_{ex} = P₂ är

$$w = -P_2(V_2-V_1) = -P_2V_2(1-V_1/V_2) = RT(P_2/P_1 - 1) = +241 \text{ kJ}$$

Den irreversibla kompressionen kräver mycket mera arbete, så i praktiken borde man komprimera gasen i ett par steg för att komma närmare värdet för den reversibla processen.

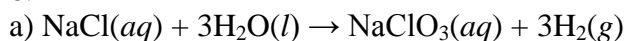
5.

- a) Substituenten i (2) är en ester som kan fås genom att karboxylsyran i (1) reagerar med etanol, och en syra kan användas för att katalysera estersyntesen. Reagens: H^+ / EtOH. Mekanism för estersyntes

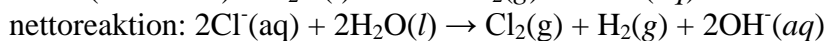
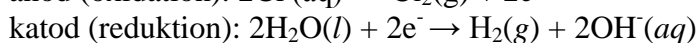


- b) Acetyleringen måste ske före halogenering för att få rätt regiokemi, dvs att grupperna hamnar i rätt positioner på aromatrings. B: acetylklorid (CH_3COCl) och $AlCl_3$ (eller $FeCl_3$), C: Cl_2 , $AlCl_3$ (eller $FeCl_3$).
- c) $NaBH_4$ (ej $LiAlH_4$ som också reducerar estergruppen).

6.

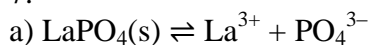


b)



c) Utifrån de givna reaktionerna krävs 3 ClO^- per ClO_3^- och en $Cl_2(g)$ per ClO^- . I sin tur kräver varje $Cl_2(g)$ att $2e^-$ dras undan, så totalt krävs 6 elektroner per kloratjon. 1g natriumklorat motsvarar substansmängden $n(NaClO_3) = 1g/104g/mol$. Då blir $t = Q/I = 6n(ClO_3^-)F/I = 5600s$.

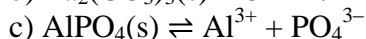
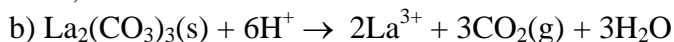
7.



Om lösligheten av $LaPO_4$ betecknas s , blir $[La^{3+}] = [PO_4^{3-}] = s$

$$K_s(LaPO_4) = [La^{3+}] \cdot [PO_4^{3-}] = s \cdot s = 7,1 \cdot 10^{-27} \text{ (mol/dm}^3\text{)}^2$$

$$s = 8,43 \cdot 10^{-14} \text{ mol/dm}^3$$



Jämviktsuttrycket skrivs

$$K_s(AlPO_4) = [Al^{3+}] \cdot [PO_4^{3-}] = 9,8 \cdot 10^{-21} \text{ (mol/dm}^3\text{)}^2$$

	$[Al^{3+}] / \text{mol/dm}^3$	$[PO_4^{3-}] / \text{mol/dm}^3$
Initialt	-	0,050
Vid jämvikt	s	$0,050 + s$

$$K_s(AlPO_4) = [Al^{3+}] \cdot [PO_4^{3-}] = 9,8 \cdot 10^{-21} \text{ (mol/dm}^3\text{)}^2 = x(0,050 + s)$$

$$s = 1,96 \cdot 10^{-19} \text{ mol/dm}^3$$

d) Koncentrationerna av lantan- resp. aluminiumjonerna när utfällning börjar blir

$$[\text{La}^{3+}] = K_s (\text{LaPO}_4) / [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$[\text{Al}^{3+}] = K_s (\text{AlPO}_4) / [\text{PO}_4^{3-}]$$

Eftersom $K_s (\text{LaPO}_4) \ll K_s (\text{AlPO}_4)$ blir $[\text{La}^{3+}] \ll [\text{Al}^{3+}]$, dvs lantansulfat faller ut först.

8.

a) Med 4 stycken π -elektroner i 1,3-butadien så är E_2 HOMO och E_3 LUMO.

b) $\lambda = hc/\Delta E = hc/(E_3 - E_2) = (6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}) / (12.4 \text{ eV} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV}) = 100 \text{ nm}$.

c) För 1,3-butadien är $E_\pi = -4.48\beta$ men för cyklobutadien är $E_\pi = -4\beta$, så 1,3-butadien bör vara något stabilare enligt π -elektronerna (med ungefär 10%).

d) En stabilare 1,3-butadien borde avge mindre värme vid förbränning än cyklobutadien, men experimentellt avger den något mer värme (ca 1%). Det angivna värdet på förbränningsvärmets för cyklobutadien har dock en osäkerhet på ca 10%

(Deniz et al *Experimental Determination of the Antiaromaticity of Cyclobutadiene* Science (1999) Vol. 286 no. 5442 pp. 1119-1122).