

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
SEKTIONEN FÖR KEMI- OCH BIOTEKNIK**Tentamen i Kemi med Biokemi för K1 och Bt1 (KOO041)**
måndag 060306 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, och C. K. Mathews, K. E. van Holde, K. G. Ahern, *Biochemistry* Addison-Wesley-Longman, 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 2005-2006 adderas till resultatet. Dock får maximalt 15 bonuspoäng användas för att höja resultatet från underkänd till godkänd.

Uppställda ekvationer skall motiveras och gjorda approximationer kontrolleras.

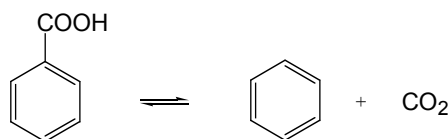
Alla svar skall motiveras!**OBS!** Det kan vara nödvändigt att hämta faktauppgifter från kursböckerna, **ange då bok och sida** där du hämtat data.

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

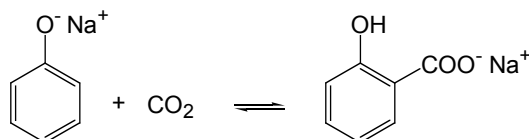
1. Du har just hållt upp hälften av en nyöppnad 2-liters flaska julmust. Avslagen julmust är ju ingen höjdare, så du undrar om det hjälper att klämma ihop plastflaskan så att julmusten når upp till mynningen innan korken sätts på? Den färska julmusten kan antas ha den koncentration av upplöst CO₂ man får om vätskan har jämviktats mot 1 atm CO₂ vid 20°C.

- Vilken blir koldioxidkoncentrationen i den färska julmusten?
- Antag först att du inte klämmer ihop flaskan innan du sätter på korken. Vilken mängd koldioxid behövs för att få 1 atm tryck i den tomma delen av flaskan (20°C).
- Räcker den upplösta mängden i den kvarvarande julmusten till för detta?
- Gör om beräkningen om du håller resterna i en ny mindre flaska så det bara blir 1 ml gas-volym kvar över vätskan. Slutsats?

2. Nyss läste vi i tidningen, att Schweppes försökt mörka tio år gamla forskningsresultat, som påstås visa på risken att bensen skulle kunna bildas i vanlig läsk från konserveringsmedlet bensoesyra:



Salicylsyra (2-hydroxybensoesyra), startmaterial för acetylsalicylsyra som ingår i många värktabletter, kan tillverkas genom en liknande, men omvänd, reaktion:



natriumfenolat (dvs natriumsaltet av fenol) får reagera med koldioxid under tryck (5 bar) vid 190°C under 24 timmar

- Vilken typ av substitutionsreaktion är detta?
(tips: rita en laddningsseparerad resonansstruktur för koldioxid)
- En isomer till salicylsyran bildas också vid reaktionen; rita dess struktur.
- Rita strukturen för intermediären i reaktionen och dess viktigaste resonansstruktur(er). Kan du med dem förklara varför koldioxid reagerar mycket lättare med natriumfenolat än med bensen?

3. Ur en molekylorbitalberäkning erhöles dessa fyllda ("occupied") molekylorbitaler för eten (visade "uppifrån" och "från sidan" tillsammans med orbitalenergi i eV).

- Rita Lewisstrukturen för eten.
- Vilka typer av bindningar (baserat på bindningens symmetri) finns mellan kol och väte respektive kol och kol?
- Ur en molekylorbitalberäkning erhöles de fyllda molekylorbitalerna nedan (visade "uppifrån" och "från sidan" tillsammans med orbitalens energi i elektronvolt). Identifiera, så långt som möjligt, vilka orbitaler som hör samman med vilka bindningar i Lewisstrukturen.
- Förklara kortfattat med hjälp av dessa data varför kemister i allmänhet endast bryr sig om valensorbitaler när molekylers struktur och reaktivitet diskuteras.

	8 -9.1 eV	
	7 -12.5 eV	
	6 -14.7 eV	
	5 -16.5 eV	
	4 -20.3 eV	
	3 -26.9 eV	
	2 -299.9 eV	
	1 -299.9 eV	

4.

a) Pyruvat ($\text{CH}_3\text{COCOO}^-$) och aspartat kan reagera och bilda alanin och oxaloacetat ($\text{OOCCH}_2\text{COCOO}^-$) ($\Delta G^\circ = 3808 \text{ J/mol}$ vid 37°C). Undersök om denna reaktion är spontan under cellulära betingelser, där följande koncentrationer gäller: pyruvat 0.01M , aspartat 0.01M , alanin 10^{-4}M och oxaloacetat 10^{-5}M .

b) Hur många mol ATP kan teoretiskt syntetiseras ur ADP med hjälp av den frigjorda energin?

c) Ett sätt för cellen att tillverka NADH är att bilda oxaloacetat ur malat ($\text{OOCCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$)



Följande standardpotentialer gäller



Är reaktion (1) spontan under standardbetingelser?

d) Om du skulle utföra reaktionen av malat till oxaloacetat i ett provrör (utan hjälp av NAD^+), vilket reagens skulle du välja?

5. Polymorfism är när ett molekylärt ämne förekommer i mer än en kristallin form

a) Det normala är då att den termodynamiskt mest stabila formen också har den högsta densiteten. Varför då?

b) För rena grundämnen kallas motsvarande fenomen för allotropism. Ett känt exempel är diamant ($\rho = 5.21 \text{ g/ml}$) och grafit ($\rho = 2.27 \text{ g/ml}$) där grafit har lägre densitet men är termodynamiskt stabilt vid rumstemperatur. Vad beror den större stabiliteten för grafit på och varför avviker detta resultat från regeln i (a)?

c) Beräkna densiteten för kol om atomerna vore tätpackade och jämför med densiteterna givna i (b).

d) Anta att hälften av kolatomerna är placerade som i en kubiskt tätpackad enhetscell, var ska den andra hälften placeras för att man ska få diamantstruktur?

6. För att bemannade rymdfärder till fjärran planeter inte skall bli enkla resor krävs att raketbränsle kan tillverkas på resmålen. Om planetens tillgångar på fossila bränslen och kolföreningar är noll kan raketbränslekemi baserad på kväveföreningar vara ett alternativ.

Hydrazin $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ (kokpunkt 113.5°C) och dikvävetetroxid $\text{O}_2\text{N-NO}_2$ är båda vätskor som är intressanta kandidater till flytande raketbränslen. Reaktionen mellan två mol $\text{H}_2\text{N-NH}_2(l)$ och en mol $\text{O}_2\text{N-NO}_2(l)$ till kvävgas och vattenånga är starkt exoterm med reaktionsvärmets $\Delta H^\circ_r = -1.05 \text{ MJ}$.

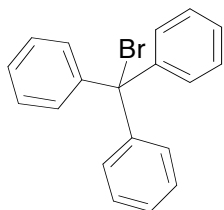
a) Skriv en balanserad reaktionsformel för reaktionen.

b) Flytande dikvävetetroxid $\text{O}_2\text{N-NO}_2(l)$ är mycket lättflyktigt och har förångningsvärmets $\Delta H^\circ_{\text{vap}} = 28.7 \text{ kJ/mol}$, samt förångningsentropin $\Delta S^\circ_{\text{vap}} = 95.3 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. Räkna ut dess kokpunkt vid en bars tryck.

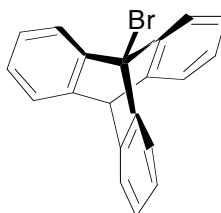
c) Ibland kan det vara fördelaktigt med ett raketbränsle i fast form. Kombinerar man en halva hydrazin $-\text{NH}_2$ med en halva dikvävetetroxid $-\text{NO}_2$ får man det kristallina ämnet nitramid $\text{H}_2\text{N-NO}_2$ som har bildningsentalpin $\Delta H^\circ_f = -201.5 \text{ kJ/mol}$. Duger det som raketbränsle? Beräkna reaktionsvärmets per kilo $\text{H}_2\text{N-NO}_2(s)$ som sönderfaller till kvävgas, vattenånga och syrgas, och jämför med reaktionsvärmets per kilo för en optimal blandning av $\text{H}_2\text{N-NH}_2(l)$ och $\text{O}_2\text{N-NO}_2(l)$ enligt (a).

c) Rita Lewisstrukturer för $\text{H}_2\text{N-NH}_2$, $\text{O}_2\text{N-NO}_2$ och $\text{H}_2\text{N-NO}_2$. Kan du förklara skillnaderna i kokpunkt för de två första, och varför de är vätskor medan nitramid är en svårflyktig kristallin substans?

7. Bromtrifenylmetan reagerar mycket snabbt med nukleofiler så som vatten och alkoholer i så kallade solvolysreaktioner, dvs reaktioner där lösningsmedlet är en av reaktanterna. I metanol sker reaktionen snabbt redan vid måttlig värmning. 1-Bromtritycen å andra sidan är så gott som inert (oreaktiv) mot nukleofiler trots sin likhet med bromtrifenylmetan.



Bromtrifenylmetan



1-Bromtritypen

- Vad blir produkten i reaktionen mellan bromtrifenylmetan och metanol?
- Förklara hur denna solvolysreaktion går till. Markera eventuella hastighetsbestämmande steg.
- Vilka är dina argument för ditt val av reaktionsmekanism för solvolysreaktionen?
- Vad orsakar bromtritypens låga reaktivitet mot nukleofiler?

8. Äggvita är en i stor sett ren 3%-ig lösning av det globulära proteinet ovalbumin (molmassa 45000 g/mol, $\rho = 1.4$ g/ml) i vatten. Antag att allt protein i ägget är albumin. Räkna med ett vatten som en sfär med radien 1.5 Å.

- Beräkna albuminkoncentrationen i mol/liter.
- Beräkna volymen av en albuminmolekyl.
- För att vara löst måste proteinet vara täckt (solvatiserat) av i alla fall tre lager av vattenmolekyler. Räcker vattnet i lösningen till det?
- Om proteinet denatureras, räcker vattnet till att solvatisera denna form av proteinet och hålla kvar det i löst form?
- Hur kan äggvitan öka så markant i volym när den vispas hårt?

1

a) Antag att julmust har samma egenskaper som vatten. Upplöst koncentration av CO_2 från början är $c = K_H p$, där K_H är Henrys konstant (AJ sid 295, AJ Tabell 8.5) och $p = 1$ atm. Med $K_H (20^\circ\text{C}) = 2.3 \cdot 10^{-2}$ mol/(l·atm) fås $[\text{CO}_2] = 2.3 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

b) $n_g = pV_g/RT$. Med $R = 8.205 \cdot 10^{-2}$ l·atm/mol och $T = 293\text{K}$ får vi $n_g = 0.042$ mol

c) Mängden koldioxid i den kvarvarande julmusten ($V_l = 1$ liter) är då $n_s = cV_l = K_H pV_l = 0.023$ mol. Det betyder att även om all tillgänglig koldioxid i julmusten övergår i gasform kan den inte ådstakomma det tryck på 1 atm som behövs för upprätthålla koncentrationen av upplöst koldioxid. Julmusten blir avslagen.

d) Eftersom V_g är 1000 ggr mindre så blir n_g också 1000 ggr mindre, och $n_g/n_s = 1.8/1000$, dvs bara 0.2% procent av upplöst koldioxid behöver övergå i gasform för att skapa det tryck som behövs för att upprätthålla koncentrationen av löst koldioxid. En sådan liten förändring i mängden upplöst koldioxid i julmusten bör knappt märkas. Alltså borde det hjälpa att klämma ihop flaskan.

2

a) Detta är en elektrofil substitution. Kolet i koldioxid blir positivt laddat och agerar elektrofil. Fenolatet är bas och tar upp den tappade protonen.

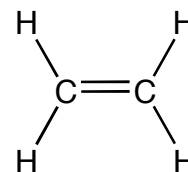
b) Det är orto-isomeren man vill ha men också para-isomeren bildas. Dock ej meta pga O(H)-gruppens o-p-dirigerande egenskaper.

c) Se Solomons&Fryhle 15.11

3

a) För fullständighetens skull bör vi rita vätena också:

b) Mellan alla atompar finns det σ -bindningar, mellan kol-kol också en π -bindning.



c) Det finns ingen exakt korrespondans mellan molekylorbitalerna (MO) och de streck vi ritar i lewisstrukturen, men vi kan sälja följande: MO 8 är π -bindningen, (inte 5!) C-C σ -bindningen finner vi i MO 3 och 6 som dock båda till hälften också bidrar till C-H σ -bindningarna. MO 7, 5, 4 är enbart C-H σ -bindningarna. Detta leder till $2e^-$ i π -bindningen, $2e^-$ i C-C σ -bindningen, och $8e^-$ i C-H σ -bindningen, vilket är samma totalbild som vi får från lewisstrukturen.

d) De två lägsta atomorbitalerna representerar innerskalelektronerna (1s) och dessa deltar som bekant inte i kemisk bindning. Detta kan bland annat ses genom att de har orbitalenergi som är en faktor 10 lägre än valenselektronerna.

4

a) $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln [\text{alanin}][\text{oxaloacetat}]/[\text{pyruvat}][\text{aspartat}] = 3808 + 8.314 \text{ J/K/mol} (273 + 37)\text{K} \ln \{10^{-5}\text{M}10^{-4}\text{M}/(0.01\text{M} 0.01\text{M})\} = 3808 - 29670 = -25860 \text{ J/mol}$. Ja!

b.) Ungefär en $25.9/31 = 0.8$ mol, ty varje ATP kräver ungefär 31 kJ/mol (Matthews sid 75). (Under cellulära betingelser ungefär 50kJ/mol, så snarare en halv mol ATP)

c) För reaktionen blir $E^\circ = -0.320 - (-0.166) = -0.154 \text{ V}$, så $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \cdot 96485 \text{ As/mol} \cdot (-0.154 \text{ V}) = +29.7 \text{ kJ/mol}$. Positiv och därför är reaktionen ej spontan.

d) Reaktionen är en oxidation av sekundär alkohol till en keton, så kromsyra (Solomons s547) skulle fungera bra.

4Kf

5

- a) Vid den högsta densiteten kommer molekylerna närmast varandra och de intermolekylära krafterna maximeras.
- b) Grafit blir mer stabilt p.g.a. att strukturen är aromatisk. Avikelsen kan också sägas bero på att varken grafit eller diamant är molekylära föreningar.
- c) Densiten blir med kubisk tätpacking och atomradien $0.77 \text{ \AA} = 4 \cdot 12.011 / (8^{3/2} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \cdot (0.77 \cdot 10^{-8})^3) = 7.72 \text{ g/ml}$. Alltså mycket högre än för diamant. I en kubisk tätpacking har alla atomer sex närmaste grannar, men kol kan bara binda till fyra närmaste grannar, därför är denna struktur omöjlig.
- d) De bör placeras i hälften av de tetraediska hålen (zinkbländestrukturen A&J Fig.5.38) i en kubisk tätpacking.

6

7

8

- a) 3% (massa) ger 30 g protein per liter (antag totala densiteten = 1 g/ml) och koncentrationen $30/45000 = 0.00067 \text{ mol/l}$ eller 0.67 mM .
- b) Globulära proteiner är runda, approximera albumin med en sfär med volymen $V = 4\pi r^3/3$. Densiten är 1.4 g/ml vilket ger en volym per protein på $(45000/6.02 \cdot 10^{23})/1.4 = 5.34 \cdot 10^{-20} \text{ ml}$ eller $5.34 \cdot 10^6 \text{ \AA}^3$. Radien blir då $r = (3V/4\pi)^{1/3} \approx 107 \text{ \AA}$.
- c) Bygger vi på denna proteinsfär med ett lager av tre vatten molekyler ökar radien med $3 \cdot 1.5 \text{ \AA} = 4.5 \text{ \AA}$ vilket ger en extra volym på $6.03 \cdot 10^{-20} - 5.34 \cdot 10^{-20} = 0.69 \cdot 10^{-20} \text{ ml}$, vilket för den totala lösningen innebär $0.69 \cdot 10^{-20} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 0.00067 = 2.8 \text{ ml}$, dvs vatten räcker gott!
- d) Om vi istället har proteinet som en rak kedja och approximerar denna med en tub med radien $r = 3 \text{ \AA}$, dvs ca två bindningslängder, ska vi runt denna bygga en vattentub med radien $(3+3 \cdot 1.5 \text{ \AA})$. Vi antar att proteinet behåller samma totalvolym och beräknar igen förhållande mellan proteinvolymen och det extra vatten som behövs.
- $$V_{\text{protein}} = 5.34 \cdot 10^{-20} \text{ ml} = 1 \cdot \pi r^2 = 1 \cdot \pi 3^2 \text{ där } l \text{ är längden på proteinet.}$$
- $$V_{\text{protein+vatten}} = 1 \cdot \pi 7.5^2$$
- $$V_{\text{vatten}} = 1 \cdot \pi 7.5^2 - 1 \cdot \pi 3^2$$
- $$V_{\text{vatten}}/V_{\text{protein}} = (1 \cdot \pi (7.5^2 - 3^2)) / 1 \cdot \pi 3^2 = (7.5^2 - 3^2)/3^2 = 5.25$$
- Den extra volym vatten som behövs i det här fallet blir alltså per liter:
- $$5.25 \cdot 5.34 \cdot 10^{-20} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 0.00067 = 113 \text{ ml.}$$
- Vatten plus solvatiseringshölje blir alltså nära 1/8 av hela lösningens volym och det är tveksamt om detta räcker till för att hålla det denaturerade proteinet kvar i lösning.

8Kf

a-b)

Från tabellen ser vi att hastigheten beror både av azid och metyljodid. Ett rimligt antagande är då att vi har en andra ordningens reaktion och att hastighetskonstanten får som $k = \text{initialhastigheten}/([\text{azid}][\text{metyljodid}])$. Den ska ju vara konstant om antagandet är riktigt vilket också visas i kolumn 5.

Initialhastighet mol L ⁻¹ s ⁻¹	[NaN ₃] mol L ⁻¹	[CH ₃ I] mol L ⁻¹	[NaN ₃]* [CH ₃ I]	k
3.0·10 ⁻¹⁰	0.01	0.01	0.0001	3.0·10 ⁻⁷
6.0·10 ⁻¹⁰	0.02	0.01	0.0002	3.0·10 ⁻⁷
12.0·10 ⁻¹⁰	0.02	0.02	0.0004	3.0·10 ⁻⁷
27.0·10 ⁻¹⁰	0.03	0.03	0.0009	3.0·10 ⁻⁷

c) Se Solomons&Fryhle