

Tentamen för
Kemi och biokemi för Bt1 (KOO041) och K1 (KOO042)
och för
Kemi för Kf1 (KOO081) (med eller utan tillval KBB045)

120306 08.30-13.30
(5 timmar)

Skriv in tentamenskod på alla inlämnade blad.

Examinator: Björn Åkerman tel. 3052

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 läsåret 2011-2012 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. I så kallade kylpåsar och värmepåsar används kemiska reaktioner för att ändra temperaturen hos vattnet i små plastpåsar (typiskt 1 deciliter), avsedda att kyla en överhettad muskel på fotbollsplan eller värma en tumme på fjället.

I kylpåsen Kalle löses ammoniumnitrat upp i vattnet.

a) Skriv en reaktionsformel, och använd termodynamiska data för att förklara varför vattnet i påsen blir kallare. (3p)

b) Beräkna hur många gram ammoniumnitrat som behöver lösas upp för att kyla 0.1 liter vatten med 10°C. (Tips: bortse från värme-läckage från omgivningen). (4p)

c) Skulle upplösning av ammoniumsulfat ge bättre kylförmåga per gram salt? (1p)

Värmepåsar bygger på den omvända processen där en vattenlösning av ett salt fås att kristallisera.

d) I värmepåsen Vurma används natriumacetat ($\Delta H_{\text{sol}} = +15 \text{ kJ/mol}$). Förklara varför vattnet i påsen blir varmare då natriumacetat kristalliseras. (2p)

e) Värmepåsen kan användas igen om den kokas några minuter. Förklara med ett kvalitativt termodynamiskt resonemang varför natriumacetat-saltet löser sig i vattnet då temperaturen höjs. Tips: ΔH_{sol} kan antas vara oberoende av temperaturen. (2p)

2. Ammoniumnitrat är ett användbart gödningsmedel, men tillverkningen innebär stora risker vilket en kraftig explosion i AZF-fabriken i Toulouse 2001 visade. Ammoniumnitrat var också det sprängmedel som användes vid dåden i Oslo 2011 och i Oklahoma City 1995. I den här uppgiften undersöker du de kemiska egenskaperna hos ammoniumnitrat.

a) Ange Lewisstrukturen och 3D-geometrin hos jonerna i saltet ammoniumnitrat. (2p)

b) Ammoniumnitrat har en stark tendens att sönderfalla (reagera med sig självt) eftersom saltet innehåller både ett starkt oxidationsmedel och ett starkt reduktionsmedel. Förklara detta påstående genom att analysera oxidationstalen i saltets två beståndsdelar. (2p)

c) Ammoniumnitrat kan sönderfalla till N_2O och vatten. Teckna en balanserad reaktionsformel och visa att reaktionen avger värme. (4p)

d) I AZF-fabriken lagrades 200 ton ammoniumnitrat. Beräkna dels hur stor gasvolym som bildades då saltet sönderföll enligt reaktionen i c) vid 1 atmosfärs tryck och 200°C (värmeutvecklingen ökar temperaturen), och dels hur stort arbete som utfördes då denna volym gas bildades gentemot ett yttre tryck på 1 atmosfär. (Volymen hos det ursprungliga ammoniumnitratet kan försummas). (4p)

3. Den här uppgiften handlar om reaktionen då butan omvandlas till 2-metylpropan.

a) Rita molekylstrukturerna för de två reaktanterna och skriv en balanserad reaktionsformel. (2p)

b) Beräkna ΔG_r° och jämviktskonstanten för reaktionen vid 298K i gasfas. Utifrån värdet på K, förväntar du dig mest produkt eller reaktant vid jämvikt och varför? (4p)

c) En flaska med $V = 0.5 \text{ dm}^3$ förses med 0.017 mol butan och reaktionen till 2-metylpropan tillåts nå jämvikt vid 25°C. Beräkna koncentrationerna av butan och 2-metylpropan vid jämvikt. (4p)

d) Åt vilket håll förskjuts jämvikten om i) volymen minskas; ii) temperaturen höjs? (2p)

Termodynamiska data för 2-metylpropan vid 298 K

ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)
-134.2	-19.3

4. Teknetium är det första grundämnet i periodiska systemet som saknar stabila isotoper, alla dess former sönderfaller radioaktivt. Isotopen ^{99}Tc används flitigt inom medicin för den sönderfaller med en halveringstid (6.01h) som stämmer bra överens med hastigheten hos många processer i kroppen.

a) Ett prov av ^{99}Tc (massan 330 mg) transporteras från kärnreaktorn där det tillverkats till sjukhuset (125 kilometer bort) med en bil som kör 90 kilometer i timmen. Hur stor massa av ^{99}Tc återstår när bilen kommer fram? (4p)

b) Teknetium är en kubiskt tätpackad metall. Beräkna dess densitet. (4p)

c) En vanligt utgångsmaterial för medicinska ändamål är det vattenlösliga saltet natriumperteknat NaTcO_4 , som oftast behöver reduceras före användning. Skriv den balanserade reaktionsformeln för reaktionen mellan perteknat-jonen och oxalsyra $(\text{COOH})_2$ till Tc^{2+} och koldioxid. (2p)

d) De kemiska egenskaperna hos teknetium liknar två andra grundämnen. Föreslå vilka de är. (2p)

5. Cyklopropan kan isomerisera till propen.

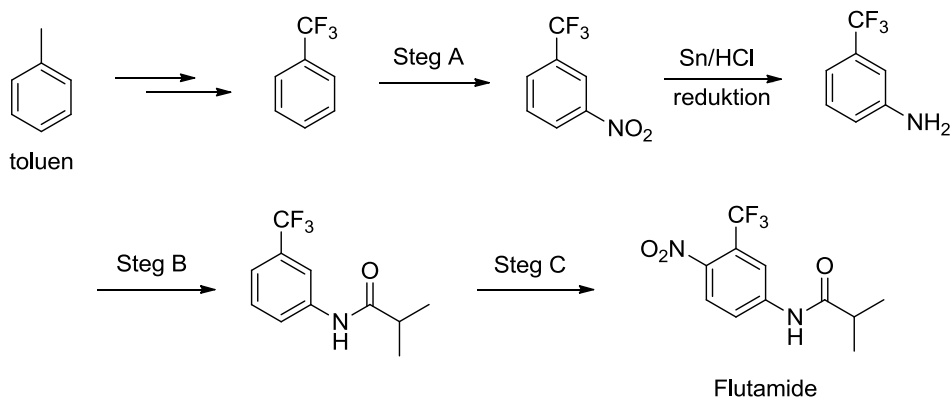
a) Tabellen nedan ger data på hur koncentrationen av cyklopropan sjunker med tiden när den omvandlas till propen vid 400K. Är reaktionen av första eller andra ordningen? (4p)

Tid (h)	0	0.12	0.305	0.66	1.22
[cyklopropan] (mM)	0.050	0.035	0.024	0.011	0.003

b) Hastighetskonstanten för reaktionen ökade med en faktor 200 när temperaturen höjdes från 400K till 500K. Beräkna aktiveringsenergin. (4p)

c) Beräkna ΔG_r° för reaktionen vid 400K. Rita en approximativ kurva för hur energin varierar när cyklopropan omvandlas till propen vid 400K. Sätt energin för cyklopropan till noll, och lägg in data på ΔG_r° och aktiveringsenergin. (4p)

6. Läkemedlet flutamide används för behandling av prostatacancer. En möjlig syntesväg till detta läkemedel utifrån toluen visas nedan.



a) Steg A och steg C använder samma reagens. Ange vilka reagens som behövs, och visa mekanismen för steg A. Resonansstrukturer behöver inte ritas ut. (4p)

b) För att utföra steg B används en syraklorid. Rita strukturen för denna och visa med mekanismer hur reaktionen i steg B går till. (3p)

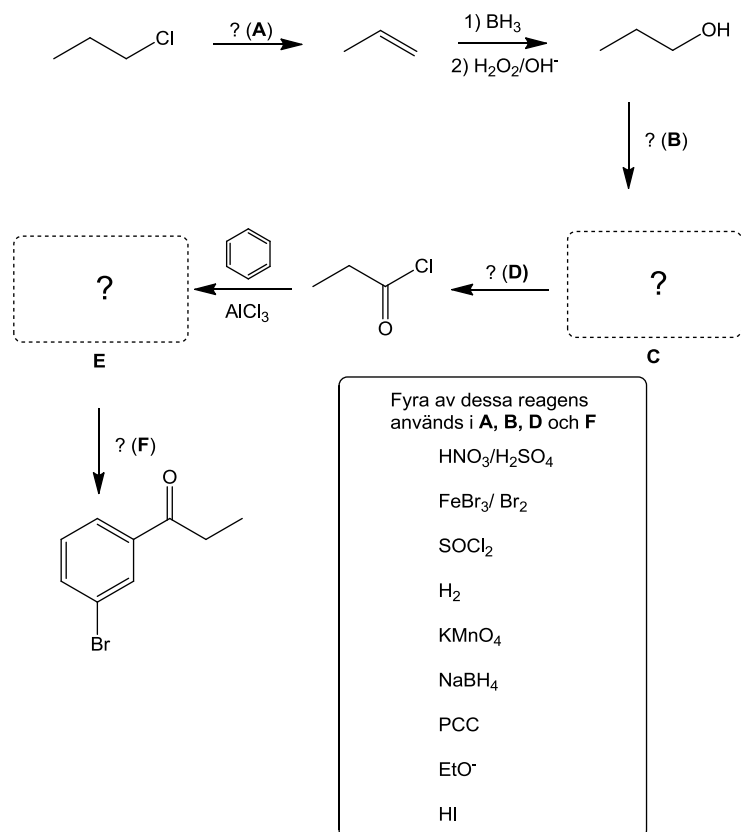
c) Förklara regioselektiviteten i steg A, dvs varför nitro-gruppen hamnar där den gör. (3p)

d) Förklara regioselektiviteten i steg C. (2p)

7.

a) Fullborda reaktionsschemat nedan genom att välja de fyra reagensen (A, B, D och F) från den inrutade listan (varje reagens kan bara användas en gång), samt ange kemiska strukturen hos mellan-produkterna C och E. (9p)

b) Propen anges som produkt i det första reaktionssteget. Förutom propen bildas en betydande mängd biprodukt. Föreslå en struktur för denna. (3p)



8. Bindningsordning (BO) används ofta som ett mått på styrkan hos kemiska bindningar. I den här uppgiften undersöker du bindningen i diatomära molekyler.

Tabell 1 ger data på bindningslängden R_e och bindningsenergin E för homoatomära molekyler i periodiska systemets andra rad.

a) Beräkna BO för molekylerna i Tabell 1 och plotta hur R_e och E beror av BO (en approximativ graf på rutat papper räcker), och förklara trenderna i hur de två storheterna varierar med bindningsordningen. (6p)

Tabell 1.

	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
R_e (pm)	245	159	124	110	121	141	310
E (kJ/mol)	9	289	599	942	494	154	1

b) Beräkna BO för molekylerna och jonerna i Tabell 2 och undersök vilka av dem som följer trenderna i uppgift (a) och vilka som avviker. Föreslå en förklaring till eventuella avvikelser. (6p)

Tabell 2.

	O ₂ ⁺	O ₂ ⁻	O ₂ ²⁻	H ₂	H ₂ ⁺	He ₂ ⁺	CO
R_e (pm)	112	135	149	74	106	108	113
E (kJ/mol)	643	395	-----	457	268	241	1071

Lösningförslag

1.



Upplösningen av ammoniumnitrat är endoterm ty $\Delta H_{\text{sol}} = +6.6 \text{ kJ/mol}$ är positiv (AJ s349).

b) Specifika värmekapaciteten för vatten är $C_s = 4.184 \text{ J}^\circ\text{C/g}$ (AJ s245) så att kyla 0.1 liter flytande vatten (100g) med 10°C kräver värmets $q = C\Delta T = 4.184 \text{ J}^\circ\text{C/g} * 100 \text{ g} * (-10^\circ\text{C}) = -4184 \text{ J}$. Negativa tecknet innebär att systemet (vattnet) avger värme. Det avgivna värmets tas upp (i omgivningen) av den endoterma reaktionen då ammoniumnitraten löses upp. Enligt AJ s 349 är $\Delta H_{\text{sol}}(\text{ammoniumnitrat}) = 6.6 \text{ kJ/mol}$, så antalet mol ammoniumnitrat som krävs är $4184 \text{ J} / 6600 \text{ J/mol} = 0.634 \text{ mol}$. Det motsvarar en massa $m = n * M = 0.634 \text{ mol} * 80.05 \text{ g/mol} = 50.7 \text{ g}$ ammoniumnitrat.

c) Ammoniumsulfat har $\Delta H_{\text{sol}} = 25.7 \text{ kJ/mol}$ (AJ s349) och väger 132.14 g/mol , så $\Delta H_{\text{sol}} = 194 \text{ J/g}$, medan för ammoniumnitrat är $\Delta H_{\text{sol}} = 6.6 \text{ kJ/mol} / 80.05 = 82 \text{ J/g}$. Ammoniumsulfat är alltså dubbelt så kylande per gram jämfört med ammoniumnitrat.

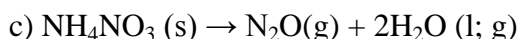
d) Upplösningen av natriumacetat är endoterm enligt uppgiftstexten, så kristallisationen är exoterm och avger värme.

e) Upplösningens spontanitet styrs av $\Delta G_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{sol}} - T\Delta S_{\text{sol}}$. Upplösningen är endoterm ($\Delta H_{\text{sol}} > 0$) vilket motverkar reaktionen, men entropin ökar ($\Delta S_{\text{sol}} > 0$ ty fler molekyler) vilket favoriserar upplösningen. När temperaturen ökas blir entropibidraget ($T\Delta S_{\text{sol}}$) allt viktigare, och kommer göra ΔG_{sol} negativ vid tillräckligt höga T så att upplösningen blir spontan.

2.

a) Ammonium tetraedisk, nitrat plantrigonal.

b) I NH_4^+ har kvävet oxidationstalet $-III$ (starkt reducerat, dvs bra reduktionsmedel), i NO_3^- är kvävet $+V$ (starkt oxiderat, dvs bra oxidationsmedel)



$$\Delta H^\circ = 82.05 + 2 * -285.83 - (-365.56) = -124.05 \text{ (med flytande vatten)}$$

$$\Delta H^\circ = 82.05 + 2 * -241.82 - (-365.56) = -36.03 \text{ (med vattenånga)}$$

d) Betecknar ammoniumnitrat AN och antar idealgas. Det bildas 3 mol gas per mol ammoniumnitrat eftersom vatten är förångat vid 200°C . $V(\text{gas}) = n(\text{gas})RT/p = 3n(\text{AN})RT/p = 3(m(\text{AN})/M(\text{AN}))RT/p = 3(200 * 10^6 \text{ g} / 80.05 \text{ g/mol}) * 8.314 \text{ J/K/mol} * 473 \text{ K} / 101325 \text{ Pa} = 290900 \text{ m}^3$
Arbetet ges av $w = -p_{\text{ex}}\Delta V = -p_{\text{ex}}[V(\text{g}) - V(\text{AN})] = -p_{\text{ex}}V(\text{g}) = -101325 \text{ Pa} * 290900 \text{ m}^3 = -29475 \text{ MJ}$. Det negativa tecknet visar att systemet (reaktionen) utför ett arbete på omgivningen.

3.

a) 2-metylpropan är iso-butan, så reaktionen är en enkel isomerisering.

b) Termodynamiska data för butan finns i Appendix 2 i AJ.

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{2-metylpropan}) - \Delta G_f^\circ(\text{butan}) = -19300 - (-17030) = -2270 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K \text{ (AJ s393) ger } K = \exp(-\Delta G_r^\circ / RT) = \exp(2270 \text{ J} / 8.314 / 298) = 2.5$$

$K > 1$ innebär att det finns mer produkt (2-metylpropan) än reaktant vid jämvikt. (AJ Figur 10.5, s395)

c) Reaktionsschema

	butan	→	2-metylpropan
Mol från början	0.017		0
Mol vid jämvikt	0.017-x		x
Konc vid jämvikt	(0.017-x)/V		x/V

$$K = [2\text{-metylpropan}]/[\text{butan}] = (x/V)/(0.017-x)/V = x/(0.017-x)$$

$$\text{dvs } x = 0.017K/(K+1) = 0.017 \cdot 2.5/(2.5+1) = 0.012 \text{ mol.}$$

$$[2\text{-metylpropan}] = x/V = 0.012 \text{ mol}/0.5 \text{ l} = 0.024 \text{ M}$$

$$[\text{butan}] = (0.017 - x)/V = 0.005 \text{ mol}/0.5 \text{ l} = 0.010 \text{ M}$$

Mest produkt som förväntat.

d) Volymförändring påverkar inte jämvikten eftersom antalet mol gaser är samma i produkter och reaktanter (AJ s409). En temperaturökning förskjuter jämvikten åt det endoterma hållet (AJ s410), dvs bakåt mot butan eftersom reaktionen är exoterm som den är skriven

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (2\text{-metylpropan}) - \Delta H_f^\circ (\text{butan}) = -134.2 - (-126.15) = -8.05 \text{ kJ/mol.}$$

4.

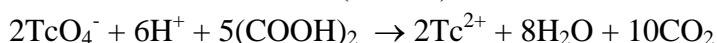
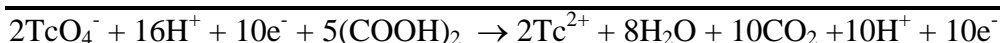
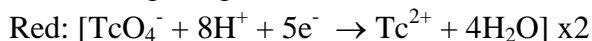
a). Det radioaktiva sönderfallet av ^{99}Tc följer första ordningens kinetik, $N = N_0 \exp(-kt)$ där N är antalet atomer av ^{99}Tc och $k = \ln 2/t_{1/2}$. Halveringstiden $t_{1/2} = 6.01 \text{ h}$ ger $k = 0.115 \text{ h}^{-1}$. Massan av ^{99}Tc kommer följa samma kinetik, så $m = m_0 \exp(-kt)$ med $m_0 = 330 \text{ mg}$. Transport-tiden är $125 \text{ km}/90 \text{ km/h} = 1.38 \text{ h}$, så $m = 330 \text{ mg} \cdot \exp(-0.115 \cdot 1.38) = 281 \text{ g}$. Alt. Från A&J s. 577 $m = m_0 \cdot (1/2)^{t/t_{1/2}}$.

b). Se AJ s190, Fig 5.40c. Notera att kubiskt tätpackad (ccp) är samma som face-centered cubic (fcc) (AJ s188). Atomradien (1.36 Å) för Tc finns i Appendix 2, men går även att uppskatta från A&J Fig. 1.47 Densiteten blir g/cm^3 (11.50)

c) Perteknat-jonen är TcO_4^- (Na^+ är en spektator-jon).

Från den obalanserad grundekvationen $\text{TcO}_4^- + (\text{COOH})_2 \rightarrow \text{Tc}^{2+} + \text{CO}_2$ ser man att Tc reduceras (oxidationstalet sjunker från +5 till +2) och att C oxideras (samma antal syren men färre väten).

Balansering enligt halvcellsmetoden



som är balanserad med avseende på Tc (2), C(10), O(28), H(26) och laddning(+4).

En genväg är att svaret på fråga 4d) visar att Tc liknar Mn så man kan känna igen att det finns en liknande jon, MnO_4^- vars reaktion med oxalsyra man kan slå upp direkt i A&J, exempel 13.1: "hur man balanserar redoxreaktioner i sur lösning".

d) Observera att de *kemiska* egenskaperna efterfrågas, inte likheter i fråga om radioaktivt sönderfall eller dylikt. Mn och Re bör likna mest eftersom de är närmsta grannar inom samma grupp i periodiska systemet. (Med en god motivering har också Bohrium gett poäng. Krom och osmium

kan man tänka sig genom de diagonala relationer som ibland finns (A&J s. 46) även om dessa gäller mest huvudgruppselementen).

5.

a) En plot av $\ln[\text{cyklopropan}]$ mot tid är linjär, medan en plot av $1/[\text{cyklopropan}]$ kröker uppåt. Alltså är reaktionen av första ordningen. (Tabell 14.2, AJ s579).

b) Arrhenius ekvation (AJ s587) ger att $\ln(k_1/k_2) = E_a/R(1/T_2-1/T_1)$ (se AJ s589), så $E_a = R \cdot \ln(k_1/k_2) / (1/T_2-1/T_1) = 8.314 \text{ J/K/mol} \cdot \ln(200) / (1/400 - 1/500) \text{ K}^{-1} = 88.1 \text{ kJ/mol}$.

c) Termodynamiska data vid 298K finns i Appendix 2 i AJ. Anta att entalpier och entropier är oberoende av temperaturen mellan 298 och 400K.

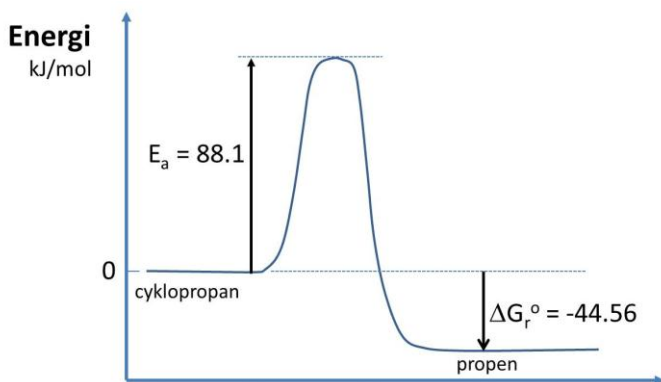
$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{propen}) - \Delta H_f^\circ (\text{cyklopropan}) = 20.42 - 53.30 = -32.88 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_r^\circ = S_m^\circ (\text{propen}) - S_m^\circ (\text{cyklopropan}) = 266.6 - 237.4 = 29.2 \text{ J/K/mol}$$

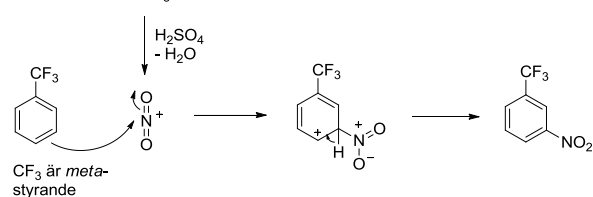
$$\Delta G_r^\circ = -32880 \text{ J/mol} - 400\text{K} \cdot 29.2 \text{ J/K/mol} = -44.56 \text{ kJ/mol}$$

En approximativ energiprofil för reaktionen

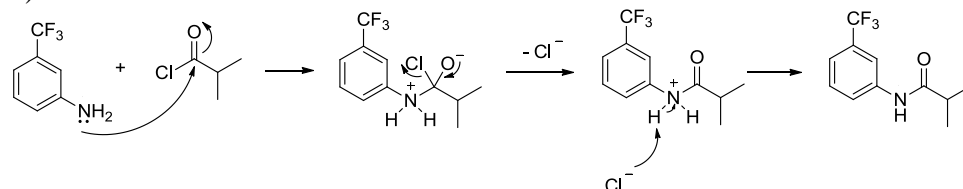


6.

a) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$



b)



c) $-\text{CF}_3$ är elektron dragande och är därmed deaktiverande och *meta*-styrande. För regler om *orto/meta/para*-styrning, se sid. 561-568 i boken.

d) $-\text{CF}_3$ är deaktiverande och *meta*-styrande; amidnen är aktiverande (om den är vänd så kvävet är direkt bundet till den aromatiska ringen som i detta fall) och *orto/para*-styrande. Den aktiverande

substituenten blir den som bestämmer substitutionsmönstret. Nitrogruppen hamnar para till denna (troligen bildas även en del *orto*-produkt)

7.

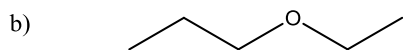
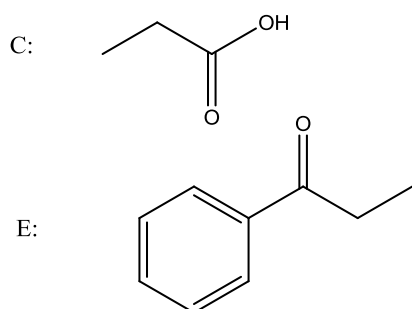
a)

A: EtO⁻

B: KMnO₄

D: SOCl₂

F: FeBr₃/Br₂



(Via S_N2 i stället för E2)

8. Bindningsordningarna $BO = (n - n^*)/2$ beräknas mha Fig 3.32 (O₂ och dess joner, och F₂, Ne₂), resp Fig 3.31 (övriga), och ges i tabellerna nedan.

	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
BO	0	1	2	3	2	1	0

	O ₂ ⁺	O ₂ ⁻	O ₂ ²⁻	H ₂	H ₂ ⁺	He ₂ ⁺	CO
BO	5/2	3/2	1	1	1/2	1/2	3

- a) visar att för molekylerna i första tabellen ("andra raden") så sjunker bindningslängden och ökar bindningsstyrkan konsekvent med ökande BO. Ju fler bindande elektroner desto större blir kraften som håller ihop atomerna, och bindningen blir kortare. (Felmarginalerna motsvara skillnaden i de fall det finns två molekyler i andra raden som har samma BO.)
- b) Alla molekyler faller väl på kurvan som baserats på del a), utom väte- och heliummolekylerna som avviker signifikant. De bindande effekten per elektron förefaller vara större i första raden än i andra (de får ovanligt korta bindningar och höga energier med tanke på deras BO). Detta beror sannolikt på att atomerna är mindre och kan komma närmare varandra. CO

stämmer bra för bindningslängd men något sämre för bindningsenergin, vilket kan bero på att CO är hetero-atomär.

