CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
INSTITUTIONEN FÖR KEMI- OCH BIOTEKNIK

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

140313 08.30-13.30 (5 timmar)

OBS! Bt, K, samt Kf med tillval biokemi, räknar alternativet MED Biokemi på fråga 6.

Examinator: Björn Åkerman tel. 7723052 alt 0704632766

Hjälpmedel:
Egna skrivdon och kalkylator av valfri typ, ordbok och lexikon (ej uppslagsbok).

Valfri upplaga av: Atkins & Jones, *Chemical Principles*, Clayden et al. *Organic Chemistry*, Solomons & Fryhle, *Organic Chemistry*, samt anteckningar och bokmärken i dessa böcker.

Pappers-versioner av följande bokkapitel: Tymoczko, Berg, Stryer *Biochemistry* (Kap 4, 11, 15), McKee, McKee *Biochemistry* (Kap. 8) och Zubay *Biochemistry* (Kap. 8).[1]

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 2013-2014 adderas till resultatet. Får man 47 tentamenspoäng eller färre får maximalt 15 bonuspoäng användas.

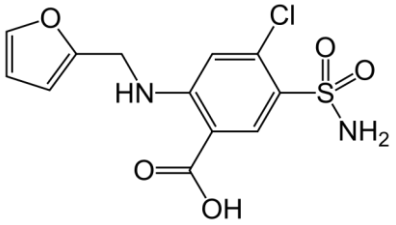
* * * Uppgifterna är inte ordnande i svårighetsordning! * * *

[1] Föregående kursböcker i biokemi är också tillåtna: Mathews, *Biochemistry*, Dobson, *Foundations of Chemical Biology*, Alberts *Molecular Biology of the Cell*.

1. I dessa tider av global uppvärmning kan man få lust att drömma sig tillbaka till ett tidigt artonhundratal, innan Carnot, Clausius och Kelvin hade utarbetat termodynamikens andra huvudsats och därmed satt stopp för alla evighetsmaskiner. På den tiden skulle man (teoretiskt) kunna tänkt sig ett fantastiskt ångfartyg som använder havsvatten som bränsle. Genom att ta värmen från en del av vattnet, som fryser till is, får man värme till att koka upp den resterande delen av vattnet till ånga för drift av ångmaskinerna.
I denna uppgift antar vi att vattnet är rent, gaserna ideala, inga onödiga värmeförluster sker och att $C_{P,m}$ inte varierar med temperaturen.

a) Hur många kilo kol behöver förbrännas i ett konventionellt ångfartyg för att producera 1 m^3 vattenånga (100°C, 1 bars tryck) genom förångning av vatten (5°C, 1 bars tryck)? (4p)
b) Hur stor massa vatten (5°C, 1 bars tryck) skulle det fantastiska ångfartyget behöva ta in för att producera samma mängd vattenånga (1 m^3, 100°C, 1 bars tryck) och hur många kilo is skulle det släppa ut? (4p)
c) Som ett enklare exempel på den motsatta processen i b), beräkna entropiändringen när ett kg kokande vatten blandas med ett kg nollgradigt vatten. (4p)

2. Den blodtrycksänkande substansen furosemid (se formeln) kan tillverkas från 2-amino-4-kloro-5-sulfobensoesyra (**I**).



a) Rita strukturformeln för **I**. Sulfo- är namnet på substituenten $–SO_2OH$ (sulfonsyragruppen). (2p)
b) Förening **I** kan framställas genom elektrofil aromatisk substitution (sulfonering) av 2-amino-4-kloro-bensoesyra (**II**) med koncentrerad svavelsyra. Förväntar du dig att några andra isomerer av **I** också kommer att bildas vid den reaktionen, och i så fall vilka? (ange strukturformler) (3p)
c) Varför är inte bensoesyra ett lämpligt startmaterial för en syntes av **II**? (3p)
d) Föreslå en syntesväg för **II** med toluen som startmaterial. (4p)

3. Hydrazin $H_2N\text{-}NH_2$ har kokpunkten 113°C, väteperoxid H_2O_2 har kokpunkten 152°C medan etan har kokpunkten –89°C.

a) Rita Lewisstrukturer för dessa föreningar. (3p)
b) Förklara skillnaderna i kokpunkt. (3p)
c) Använd VSEPR för att skissera rymdstrukturerna för hydrazin, väteperoxid och etan.(3p)
d) Använd Newman-projektioner för att försöka förutse vilken konformation som har lägst energi för etan, för hydrazin och för väteperoxid. (3p)

4. Hydrazin $H_2N\text{-}NH_2$ och väteperoxid H_2O_2 har använts som raketbränsle, eftersom de kan reagera våldsamt med varandra.

a) Balansera reaktionen när hydrazin och väteperoxid reagerar och bildar vatten och kvävgas som enda produkter. Hur många kg väteperoxid krävs för att oxidera 1 kg hydrazin? (3p)
b) Beräkna entalpi- och entropiförändringarna när 1 kg flytande hydrazin oxideras med flytande väteperoxid till vattenånga och kvävgas vid 25°C och det konstanta trycket 1 bar. (5p)

c) Vilken temperatur och vilket tryck skulle den bildade gasblandningen teoretiskt få om förbränningskammaren är termiskt isolerad från omgivningen och reaktionen sker vid en konstant volym av 10L. Antag att värmekapaciteterna för vattenånga och kvävgas är konstanta, dvs. oberoende av temperaturen, och att gaserna är ideala. (4p)

5. Lazurit, med den variabla formeln $Na_6Ca_2(Al_6Si_6O_{24})[(SO_4), S_x, Cl, (OH)]_2$, är den kemiska beteckningen för den vackra blå ädelstenen lapis lazuri från Afghanistan. Den blå färgen kommer från S_3^- jonen som är en radikal, dvs den har en oparad elektron.

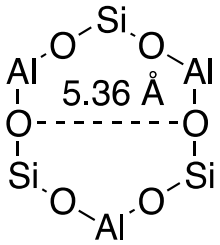
a) Beskriv S_3^- jonen med hjälp av Lewisstrukturer och ange formella laddningar *q*. Ta enbart med de resonansstrukturer som inte överskrider oktettregeln och som inte har några atomer med $|q| > 1$. Beskriv fördelningen av den oparade elektronen. (4p)
b) Vilken geometri har S_3^- jonen enligt VSEPR? (2p)

Varje S-atom är sp^2-hybridiserad vilket ger att S_3^- har 5 π-elektroner. En Hückel-beräkning ger tre molekylorbitaler med följande energier (relativt fria atomer; β är positiv) samt p_z-koefficienter på atomerna som är numrerade $S_{(1)}$-$S_{(2)}$-$S_{(3)}$.

	Energi	Atom1	Atom2	Atom3
MO 1	–1.414β	0.5000	0.7071	0.500
MO 2	0	0.7071	0	-0.7071
MO 3	+1.414β	0.500	-0.7071	0.500

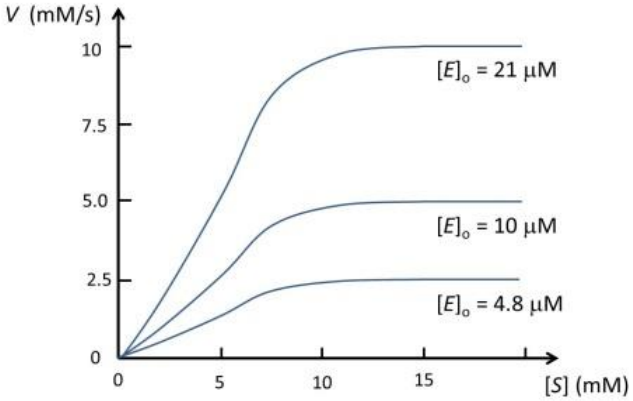
c) På vilken svavelatom är det störst sannolikhet att finna den oparade elektronen enligt Hückelmodellen? Jämför med ditt resultat i a). (4p)

d) S_3^- jonen finns inuti ”burar” i ett tredimensionellt nätverk av $Al_6Si_6O_{24}$ bildad av AlO_4 och SiO_4 tetraedrar. ”Fönstren” i dessa burar kan approximeras med hexagoner enligt bilden. Ge en bild av hur svårt det kan vara för S_3^- -jonen att slippa ur burarna genom att jämföra jonens storlek med hålen i fönstren. (2p)



6. <u>MED</u> Biokemi (K, Bt och Kf med biokemi).

Den enzymkatalyserade kinetiken för reaktionen då etanol och mjölksyra (lactic acid) bildar etyl-laktat och vatten undersöktes vid stort överskott av mjölksyra Reaktionen kunde då behandlas med Michaelis-Menten modellen där substratet S är etanol och produkten P är etyl-laktat. Beteckningarna k_1, k_1', k_2 och K_M är desamma som i Atkins-Jones.



Figuren till höger visar hur reaktionshastigheten V = d[P]/dt beror av substratkoncentrationen när reaktionen katalyseras av ett enzym E vid tre olika totalkoncentrationer $[E]_o$.

a) Bestäm K_M och hastighetskonstanten k_2 för andra steget. (4p)

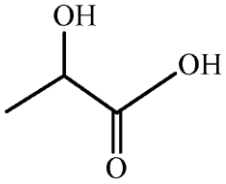
Första steget då substratet binder till enzymet undersöktes genom att mäta initialhastigheten V_i precis då substrat och enzym blandats (så att bara framåt-reaktionen i steg 1 behöver tas hänsyn till). Tabellen nedan visar V_i vid tre olika startkoncentrationer av substrat och enzym.

	$[S]_i$ (mM)	$[E]_i$ (μM)	V_i (mM/s)	k_1 ($M^{-1}s^{-1}$)
Exp1	2	8	15	
Exp2	5	9	41	
Exp3	10	2	18	

b) Bestäm hastighetskonstanten k_1 för framåtreaktionen i steg 1 (*Tips*: vilken reaktionsordning förväntas). (4p)

c) Beräkna hastighetskonstanten k_1' för bakåtreaktionen. (4p)

6. <u>UTAN</u> Biokemi (Kf utan biokemi).



Den här uppgiften handlar om reaktionen då etanol och mjölksyra (lactic acid; se strukturen till höger) ger etyl-laktat och vatten.

Reaktionen fick gå till jämvikt i en reaktionsvolym på 1 liter. Tabell 1 ger jämviktsmängderna vid tre experiment med olika startmängder.

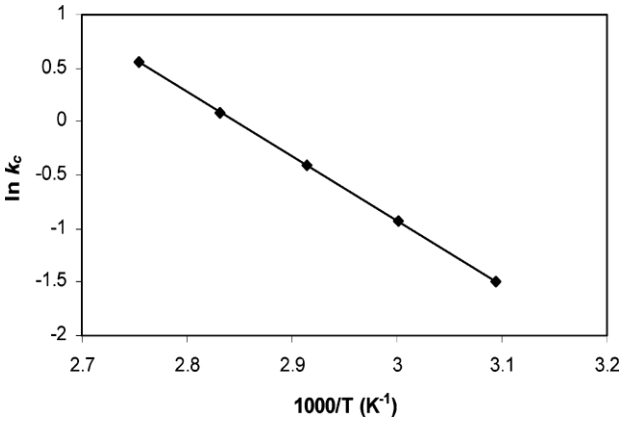
Tabell 1. Data vid 25ºC

	Etanol	Mjölksyra	Etyl-laktat	Vatten
Jämviktsmängder (mol)				
Exp1	0.5459	0.1356	0.2659	0.5662
Exp2	0.4786	0.1508	0.2543	0.5509
Exp3	0.2183	0.2000	0.1851	0.4808
Termodynamiska data				
ΔH_f^o ($kJmol^{-1}$)		-682.96	-695.08	

a) Beräkna termodynamiska jämviktskonstanten och ΔG_r^o för reaktionen vid 25°C. (4p)
b) Beräkna ΔH_r^o för reaktionen. (2p)

Figuren visar hur hastighets-konstanten k_c för framåtreaktionen beror av temperaturen T.

c) Beräkna aktiveringsenergin för framåt-reaktionen. (4p)
d) Ester-reaktionen kan ses som en elementar-reaktion. Uppskatta aktiveringsenergin för bakåt-reaktionen. (2p)



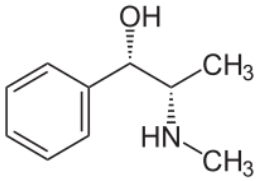
7. Pseudoefedrin (struktur i uppgift 8) har blivit riksbekant efter dopningsavstängningen i vinter-OS. I det aktuella fallet var ett urinprov avgörande, och debattens vågor har gått höga om hur tillförlitligt mått halten i urinen kan vara. Ett blodprov hade varit säkrare, eftersom halten i blodet visar mindre individuell variation än den i urinen, och utsöndringen av pseudoefedrin följer första ordningens kinetik. Observera att följande uppgifter är hypotetiska och inte gör anspråk på att vara fakta i det aktuella dopningsfallet!

a) Halten av pseudoefedrin i blodet har en halveringstid på 6,0 timmar. Om halten i blodet är 190 nanogram/milliliter (ng/mL) vid ett mättillfälle, hur lång tid dröjer det innan halten har sjunkit till gränsvärdet 150 ng/ml? (4p)

Distributionsvolymen V_D för ett läkemedel är kvoten mellan den totala massan av läkemedlet i kroppen M_T delat med koncentrationen av läkemedlet i blodet C_B:
$V_D = M_T/C_B$.
För ett hydrofilt läkemedel som fördelar sig precis jämt i kroppens vatten är V_D per kilo kroppsvikt 0,6 L/kg eftersom kroppen består till ca 60% av vatten. För ett lipofilt läkemedel är V_D större, eftersom det också fördelar sig i kroppsfettet. För pseudoefedrin är V_D per kilo kroppsvikt 2,5 L/kg.

b) Antag att pseudoefedrin omedelbart tas upp, och fördelar sig i jämnt i kroppen, efter att man svalt en tablett. Vad skulle maxkoncentrationen i blodet bli för en person som väger 80 kg efter en dos på 60 milligram pseudoefedrin? (2p)
c) Hur lång tid efter en dos på 60 mg pseudoefedrin har halten i blodet för personen ovan sjunkit till gränsvärdet 150 ng/mL? (2p)
d) Om personen tagit 60 mg pseudoefedrin var 6:e timme i tre dagar (en vanlig dosering vid behandling av allergisk snuva), hur länge dröjer det efter det att den sista tabletten har intagits innan halten i blodet har nått gränsvärdet 150 ng/mL? (4p)

8. Pseudoefedrin har strukturformeln till höger.



a) Bestäm kiraliteten (R eller S) för pseudoefedrins stereocentra. (4p)

För en studie av liknande ämnen ville en forskare syntetisera 1-fenyl-1-propanol med motsvarande stereokemi som pseudoefedrin (dvs metylaminogruppen i formeln ovan utbytt mot ett väte). Forskaren hade en ren enantiomer av 1-bromo-1-kloropropan och hade tänkt sig att göra en stereospecifik syntes i två steg:
1) Friedel-Crafts-alkylering av bensen med $AlBr_3$ som katalysator ger 1-kloro-1-fenylpropan

2) Nukleofil substitution av 1-kloro-1-fenylpropan med hydroxidjoner ger 1-fenyl-1-propanol:

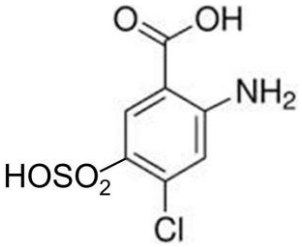
$$CH_3CH_2CHBrCl + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CHClCH_2CH_3 \rightarrow C_6H_5CHOHCH_2CH_3$$

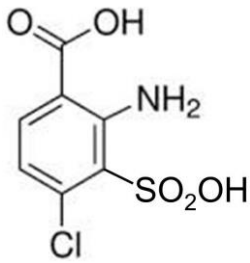
b) Vilken kiralitet (R eller S) hade forskarens 1-bromo-1-kloropropan? (4p)
c) Reaktion 1 gick inte som forskaren förväntat, det bildades nästan bara 1,1-difenylpropan trots att reaktionen gjordes med bensen och 1-bromo-1-kloropropan i molförhållande 1:1. Förklara hur det kan ha gått till. (4p)

Lösningsförslag

1a) 1 m^3 vattenånga (100°C, 1 bars tryck) innehåller n=PV/RT = $1\cdot10^5$/(8.3145 *373.15)= 32.23 mol. Värmet =q_P (konstant tryck) = entalpiändringen från flytande vatten vid 5C till flytande vatten vid 100C = n*$C_{P,m}$ *ΔT = 32.23*75.29*95/1000=230.53 kJ (värde från A&J Appendix 2), entalpiändringen från flytande till gasfas =n* ΔH_{vap} = 32.23*40.7=1311.8 kJ (värde från A&J, Table 3, sid. 258), totalt q_p = 1542.3 kJ.
Förbränning av en mol kol ger $-\Delta H_f^o$ för CO_2 = 393.51 kJ (eller $-\Delta H_c^o$), så antal mol kol som behövs är 1542.3/393.51=3.919 mol, dvs 3.919*0.01201=0.0471 kg kol.
1b) På samma sätt, en mol vatten 5°C som kyls till 0°C och fryser till is ger $q_{P\,=}$ = $C_{P,m}$ *ΔT- ΔH_{fus} =-(5*75.29+6010) = -6.386 kJ, alltså behövs 1542.3/6.386=241.51 mol vatten som bildar is, eller 241.51*18.02/1000=4.35kg. Totalt behöver fartyget alltså ta in 4.35+32.23/1000=4.93 kg vatten per kubikmeter producerat ånga (alltså mer än 100 ggr så stor massa som kolet, men vattnet finns ju fritt tillgängligt...)
1c) $C_{P,m}$ antas konstant, alltså blir temperaturen i blandningen (0+100)/2=50°C=323.15K.
1kg vatten motsvarar 1000 g/18g/mol = 55.56 mol. Det kalla vattnets entropi ändras med ΔS_1 = [AJ s291; (2)] = $nC_{p,m}\ln(T_f/T_i)$ = 55.56mol·75.29·ln(323.15/273.15) = 703.16 J/K. Det varma vattnets entropi ändras med ΔS_2 = 55.56mol·75.29·ln(323.15/373.15) = -601.80 J/K. Totala entropiändringen blir ΔS_1 + ΔS_2 = +101 J/K. Entropiändringen är positiv, och den omvända processen är alltså inte spontan enligt andra huvudsatsen.

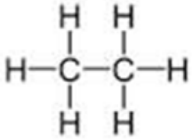
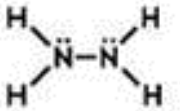
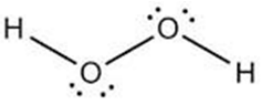
2a) Förening **I**



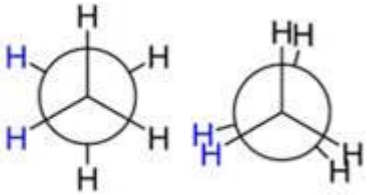


2b) Både $-NH_2$ och –Cl är orto/para-styrande, så de samverkar för elektrofil substitution i position 5 (som ger **I**) men också i position 3 som ger molekylen till höger.
2c) Karboxylsyran är meta-styrande, men för att få **II** behöver vi få in substituenter orto och para i förhållande till den.
2d) Bäst är att börja med att klorera toluen med Cl_2 + $FeCl_3$ och isolera para-klorotoluen (orto-isomeren bildas också), för att sedan nitrera den med HNO_3 + H_2SO_4 till 4-kloro-2-nitrotoluen (den aktiverande metylgruppen dominerar över –Cl, som är deaktiverande, och vidare kan bara en isomer bildas).
(Den omvända ordningen är också möjlig men då behöver man separera isomerer två gånger, först isolera orto-nitrotoluen, och sedan rena 4-kloro-2-nitrotoluen från oönskad 2-kloro-6-nitrotoluen som också kan bildas.)
Därefter kan metylgruppen oxideras till karboxylsyra med hjälp av $KMnO_4$ för att ge 4-kloro-2-nitrobensoesyra, som till sist kan reduceras med t.ex. tenn och saltsyra till den önskade produkten 2-amino-4-klorobensoesyra **II**.
Om de två sista stegen genomförs i omvänd ordning riskerar den reducerade molekylen II oxideras på andra ställen än metylgruppen av det starka oxidationsmedlet $KMnO_4$.

3a) Lewisstrukturer

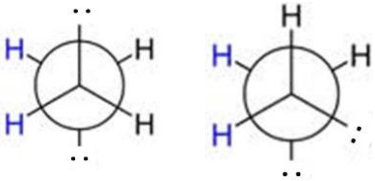




3b) Kokpunkten bestäms av intermolekylära växelverkan. Etan kan inte vätebinda till sig själv så den får lägst kokpunkt. Hydrazin och väteperoxid kan vätebinda och jon-jon-växelverka (med sig själva) och båda krafterna blir starkare i väteperoxid (den med högre kokpunkt) för syre är mer elektronegativt än kväve.
3c) I alla tre molekylerna har vardera centralatomen (C, N eller O) fyra elektrontätheter kring sig (AX_4, AX_3E respektive AX_2E_2) så alla tre molekylerna är två tetraedrar med bindningsvinklar mellan vätena på 109° i etan, något mindre i hydrazin och väteperoxid.
3d) I Newmann-projektionen tittat man längs molekylaxeln.
För etan ger staggered konformation (till vänster) lägre energi än eclipsed (till höger).



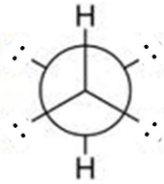
etan

För hydrazin och väteperoxid är också ”staggered” bäst men nu är en del av vätena ersatta med fria elektronpar. Grundprincipen att fria elektronparen kommer så långt från varandra som möjligt (som i VSEPR). I hydrazin ger den vänstra konformationen lägre energi än den högra.



hydrazin

I väteperoxid är den stabilaste konformationen den här:



väteperoxid

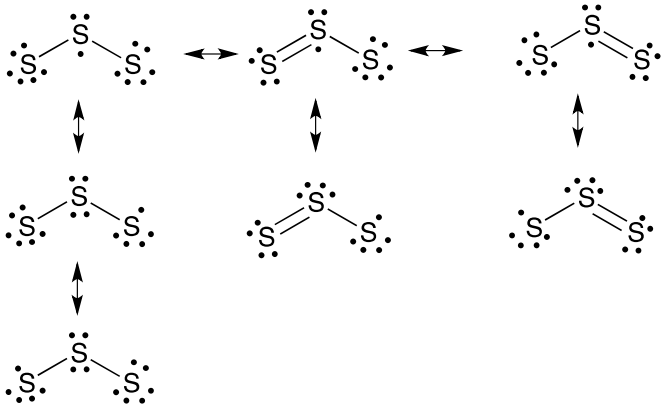
4a) $H_4N_{2\,(l)} + 2H_2O_{2\,(l)} \rightarrow 4\,H_2O_{(g)} + N_{2(g)}$
Z P V N
M_Z = 32.05 g/mol M_H = 34.02 g/mol; n_Z = 1000/32.05 = 31.20 mol; m_P = 2*31.20*34.02= 2.12 kg väteperoxid.
4b) Från A&J appendix 2:

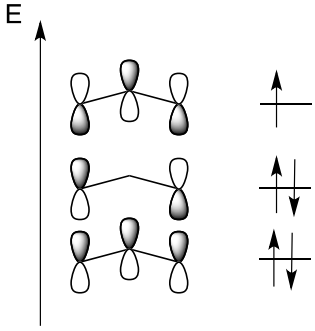
	$\Delta H_f°$/kJmol^{-1}	$S_m°$/JK^{-1}mol^{-1}	$C_{p,m}$ /JK^{-1}mol^{-1}
Z	+50.63	121.21	
P	-187.78	109.6	
V	-241.82	188.83	33.58
N	0	191.61	29.12

$\Delta H_r°$ = 4*(-241.82) – (50.63 – 2*187.78) = -642.35 kJmol^{-1}
$\Delta S_r°$ = 4*188.83+191.61 – (121.21 + 2*109.6) = 606.5 JK^{-1}mol^{-1}
n_Z = 31.2 varav följer att för ett kilo hydrazin $\Delta H_r°$ = 20.0 MJ och $\Delta S_r°$ = 18.92 kJ/K

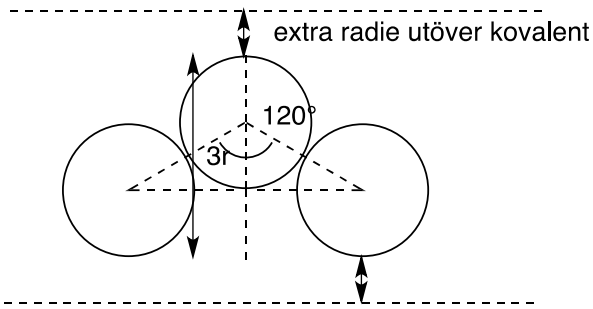
4c) Nu sker reaktionen vid konstant volym. Värmet som värmer upp reaktionsprodukterna är reaktionsvärmet med ombytt tecken: $q_V = -\Delta U_r° = -(\Delta H_r° - n_{gas}RT)$. Vid reaktionen bildas 5 mol gas per mol hydrazin, n_{gas}= 5 och
q_V = 642350J/mol + 8.314J/K/mol*298K*5mol = +654738 $Jmol^{-1}$.
Vid konstant volym är $q_V = C_V * \Delta T$; $C_V = C_P - nR$ (A&J sid. 254).
För reaktionsprodukterna från en mol hydrazin:
$\Delta T = q_V / C_V$ = 654738/(4*33.58+29.12-5*8.314)=5372K vilket adderat till 298K ger T = 5670K efter reaktionen. För produkterna efter reaktionen av 1 kg hydrazin innestängda i en volym av 10 liter blir trycket P = nRT/V = 5*31.20*8.314*5670/0.01 = 7354 bar.

5a) Antal valenselektroner: 3*6 +1 = 19. Vi kan rita följande Lewisstrukturer, men bortser enligt uppgiftstexten från de med expanderad oktett på svavel (dvs de fyra strukturerna med dubbelbindningar till höger). Notera också att ringformad S_3^- måste bryta mot oktett-regeln.

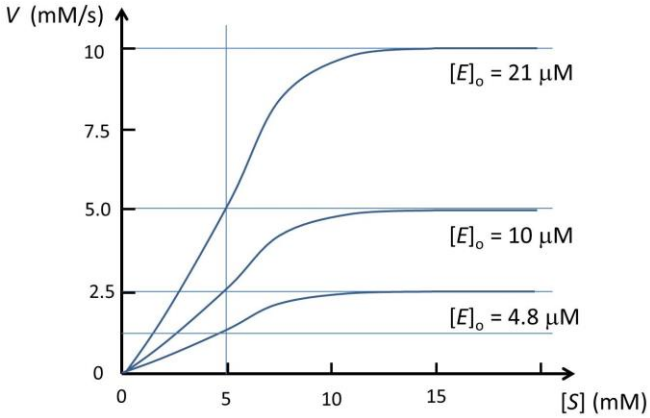




Lewisstrukturernas resonansformer förutsäger samma sannolikhet för den oparade elektronen på alla tre atomerna, men laddningen -2/3 på atom 1 och 3 och +1/3 på atom nr 2.
5b) Molekylen är böjd med en vinkel något mindre än tetraedervinkeln (AX_2E_2).
5c) Se skissen på hur de 5 π-elektronerna fördelar sig enligt Aufbau-principen. Eftersom kvadraten på koefficienten för atom 2 är 0.5 medan den är 0.25 för atom 1 och 3 i den högsta besatta molekylorbitalen MO3, kommer den oparade elektronen att vara hälften av tiden runt mittatomen, i kontrast till a).
5d) Om vi drar bort atomradien för O, 0.66 Å, så blir hålet 4.04 Å, men om vi mera realistiskt drar bort jonradien 1.40 Å blir det betydlig mindre, 2.56Å. S_3^- jonen är böjd, närmare 109 än 120 grader, men vi räknar på 120° som är enklare. Geometrin bestäms av kovalenta radien för S: 1.02 Å (se bild) 3*1.02 = 3.06 Å, och sedan får vi lägga till något för att anjonen är lite större än en neutral molekyl (Jonradien för S^{2-} 1.84). S_3^- jonen skulle alltså endast med svårighet kunna åla sig igenom hålet i ”fönstren”.



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



6a)
Enligt Michaelis-Menten (AJ sid 600) ekvation (19a) är $V = V_{max} = k_2[E]_o$ då $S >> K_M$. Det högsta platåvärdet i figuren intill ger $k_2 = V_{max}/[E]_o$ = (10mM/s)/21µM = 476s^{-1}, och andra och tredje platåvärdena på samma sätt k_2 = (5mM/s)/10µM = 500s^{-1}respektive (2.5mM/s)/4.8µM = 521s^{-1}, med medelvärdet k_2 = 500 s^{-1}.
Enligt (19a) är $V = V_{max}/2$ då K_M = [S]. Linjerna i figuren visar att K_M = 5 mM.

6b) Framåtreaktionen i steg 1 är elementär och därmed av andra ordningen så $V_i = k_1[S]_i[E]_i$, dvs $k_1 = V_i/([S]_i[E]_i)$.

	$[S]_i$ (mM)	$[E]_i$ (µM)	V_i (mM/s)	k_1 (M^{-1}s^{-1})
Exp1	2	8	15	$9.38\cdot10^5$
Exp2	5	9	41	$9.11\cdot10^5$
Exp3	10	2	18	$9.00\cdot10^5$

Medelvärdet i de tre experimenten (se tabell) är $k_1 = 9.2\cdot10^5$ M^{-1}s^{-1}.

6c Med ekvation (19b) blir då $k_1' = k_1\cdot K_M - k_2 = 9.2\cdot10^5$ M^{-1}s$^{-1}\cdot5\cdot10^{-3}$ M - 500 s^{-1} = 4100 s^{-1}.

6. UTAN Biokemi (Kf utan biokemi).

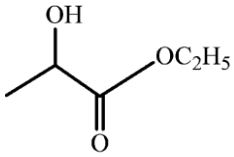
6a)
K =([etyl-laktat]/c^o)·([vatten]/c^o)/ {([mjölsyra]/c^o)·([etanol]/c^o)}, där [etyl-laktat] = n(etyl-laktat) /V = n M eftersom volymen var 1 liter, och där standardkoncentrationerna c^o tar ut varandra.
Medelvärdet från de tre experimenten (se tabellen nedan) är K = 2.004 (enhetslös).
Enligt formelsamling AJ:
ΔG_r^o = -RTlnK = -8.314JK^{-1}mol$^{-1}\cdot$298K·ln Tln2.004 = -1722.68 Jmol^{-1}

6b)
Enligt formelsamling AJ:
$\Delta G_r^o = \Delta H_r^o - T\cdot \Delta S_r^o$
$\Delta H_r^o = \Delta H_f^o$ (etyl-laktat) + ΔH_f^o (vatten) - ΔH_f^o (mjölksyra) - ΔH_f^o (etanol)
$\Delta S_r^o = S_m^o$ (etyl-laktat) + S_m^o (vatten) - S_m^o (mjölksyra) - S_m^o (etanol)

Tabell 1. Data vid 25ºC

	Etanol	Mjölksyra	Etyl-laktat	Vatten	K
Jämviktsmängd (mol)					
Exp1	0.5459	0.1356	0.2659	0.5662	2.034
Exp2	0.4786	0.1508	0.2543	0.5509	1.941
Exp3	0.2183	0.2000	0.1851	0.4808	2.038
Termodynamiska data					
ΔH_f^o (kJmol^{-1})	-277.69	-682.96	-695.08	-285.83	

Med Tabell 1 inkluderande data från Appendix AJ
ΔH_r^o = -695.08 – 285.83 +277.69 + 682.96 = -20.26 kJmol^{-1}

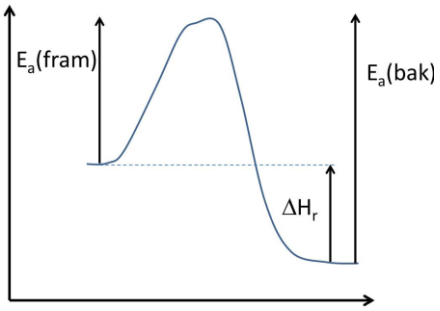


6c) Arrhenius ekvation (FS AJ) ln k = lnA – E_a/RT.

Lösningsalternativ I: -E_a/R är riktningskoefficienten för räta linjen i plotten (om A antas vara T-oberoende). Ur figuren fås att vid 1000/T_1 = 2.75 är ln(k_{c1}) = 0.5 och för 1000/T_2 = 3.1 är ln(k_{c2}) = -1.5
riko = $\Delta y/\Delta x$ = (0.5-(-1.5))/(2.75 $\cdot 10^{-3}K^{-1}$ – 3.1$\cdot 10^{-3}K^{-1}$) = -5714 K
E_a = -8.314J/K/mol · (-5.714)K = 47.51 kJ/mol

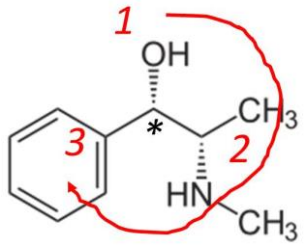
Lösningsalternativ II: Subtraktion av de två ekvationerna
lnk_{c1} = A - E_a/RT_1 och lnk_{c2} = A - E_a/RT_2 ger
lnk_{c1} - lnk_{c2} = A – A + [-E_a/RT_1 - E_a/RT_2], dvs att (om A är T-oberoende)
ln(k_{c1}/k_{c2}) = E_a/R·[1/T_2 - 1/T_1] så att E_a = Rln(k_{c1}/k_{c2})/[1/T_2 - 1/T_1]
Ur figuren fås att vid T_1 = 1000/2.75 = 364 K är k_{c1} = $e^{0.5}$ = 1.648 $M^{-1}s^{-1}$ och vid T_2 = 1000/3.1 = 323K är k_{c2} = $e^{-1.5}$ = 0.2231 $M^{-1}s^{-1}$ så
E_a = 8.314 J/K/mol ·ln(1.648/0.2231)/[1/323 – 1/364]K^{-1} = 47.67 kJ/mol

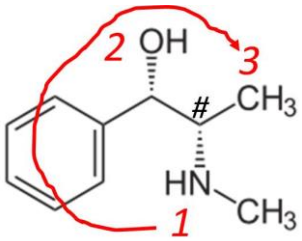
6d) E_a(bakåt) ≈ E_a(framåt) + $|\Delta H_r^o|$ = 46.67 + 20.26 = 66.93 kJ/mol.



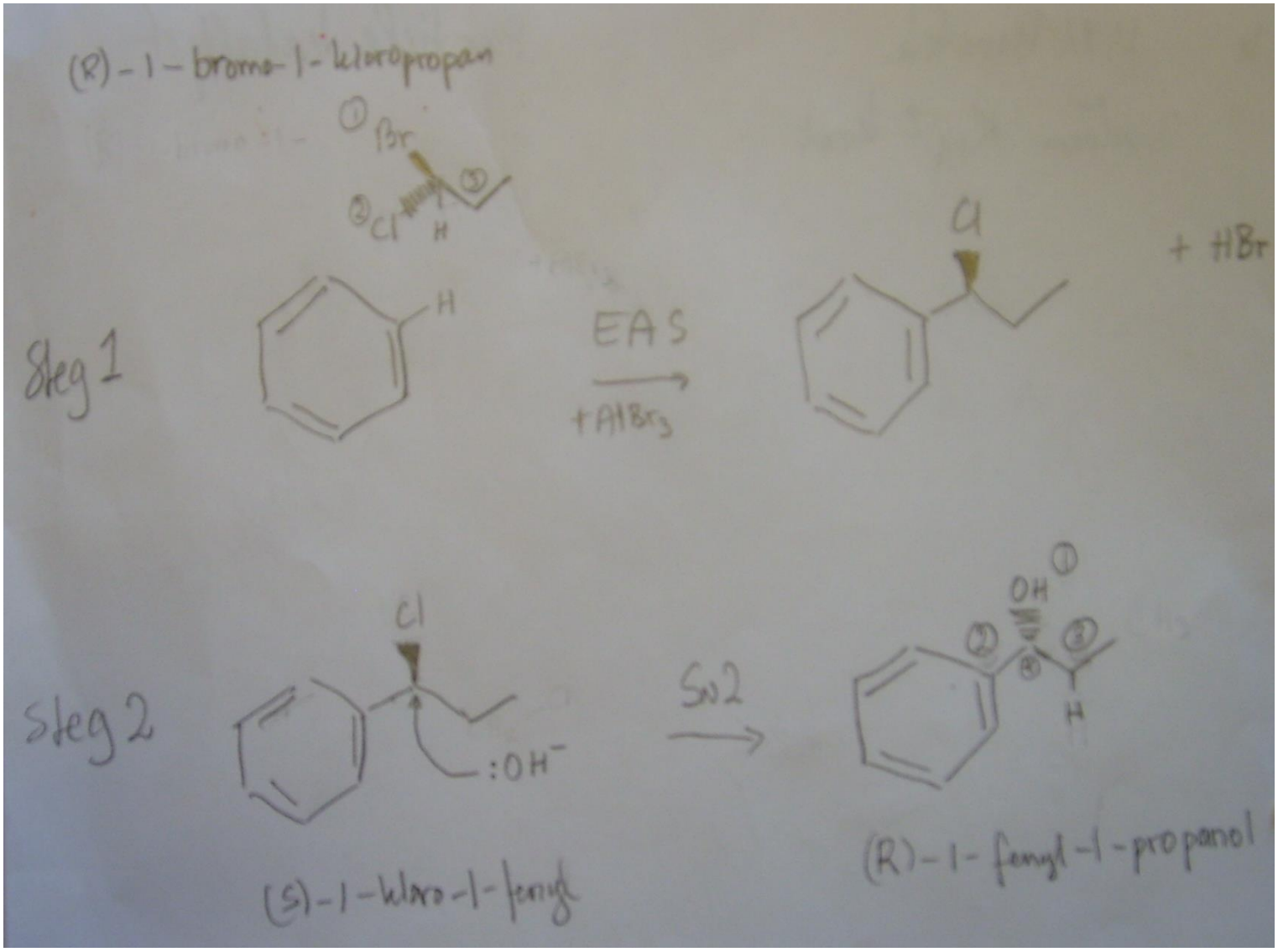
7a) Halten minskar i blodet enligt första ordningens kinetik, och halveringstiden är 6.0 timmar. C_0 är 190 ng/mL och $C_{(t)}$ = 150 ng/ml, vad är t?
Första ordningens kinetik: $C_{(t)} = C_0\exp(-kt)$ och k=ln2/$t_{½}$
Omordning ger $C_{(t)}/C_0 = \exp(-kt) \rightarrow \ln(C_0/C_{(t)}) = kt = \ln 2*(t/t_{½}) \rightarrow$
$t = t_{½} * \ln(C_0/C_{(t)})/\ln 2$ (1)
Insättning av C_0 är 190 ng/mL och $C_{(t)}$ = 150 ng/ml ger t= 2.0 timmar
7b) V_D = 2.5*80 = 200 L; $C_B = M_T/V_D$ = 0.06/200=3·10^{-4} g/L = 300 ng/mL.
7c) Efter en halveringstid, 6 h, är halten nere vid gränsvärdet.
7d) Efter en tablett var 6:e timme (halveringstiden!) N antal gånger kommer maxkoncentrationen i blodet att bli
300*(1+1/2+1/4+1/8+1/16...+1/2^{N-1}). Uttrycket inom parentesen blir väldigt nära 2 när N växer, och vi kan konstatera att redan efter några dagar kommer maxhalten i blodet att ligga mycket nära 600 ng/L. Tiden det tar att komma ner till gränsvärdet efter sista tabletten blir därför 2 halveringstider, dvs 12 timmar.

8a) Bägge stereocentra är S. I båda fallen blir det moturs rotation då vätet (prioritet (4)) pekar mot dig, så medurs då vätet pekar bortåt, dvs S-konformer.

8b) 

Om man 

ersätter metylaminogruppen med väte ändras gruppernas prioritet, och alkoholen har nu R-konfiguration på sitt stereocenter (*). Eftersom den skall bildas med en S_N2-reaktion som inverterar stereocentrat, ska S-1-kloro-1-fenylpropan användas (prioriteterna ändras inte när –Cl ersätts med –OH). I den elektrofila substitutionen ersätter fenylgruppen bromatomen i startmaterialet, och då ändras prioriteringarna eftersom brom har högre atomnummer än klor (från Cl = 1, C(fenyl) = 2 och CH3 = 3 till Br = 1, Cl = 2 och CH2 = 3) så forskarens startmaterial



var R-1-bromo-1-kloropropan.

8c) Eftersom det kan bildas en sekundär bensylkatjon som har låg energi, kommer 1-kloro-1-fenylpropan så snart den har bildats att snabbt kunna reagera vidare i en ny elektrofil aromatisk substitution med bensen och bilda 1,1-difenylpropan.