

Tentamen KFKF01, 2015-06-02

Tillåtna hjälpmedel: Miniräknare (med tillhörande handbok), utdelat formelblad med tabellsamling.

Slutsatser skall motiveras och beräkningar redovisas. Tag för vana att alltid göra en rimlighetsbedömning.

För godkänt krävs att totala poängantalet på tentamen och eventuell inlämningsavgift är minst 30.

1. Vid tredimensionell diffusion vid 25°C tar det ca 4100 s för I₂-molekyler i hexan att diffundera tills $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = 1$ cm. Viskositeten för hexan är $2,97 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-1}$ vid 25°C.

- (a) Beräkna diffusionskonstanten och uppskatta radien av en I₂-molekyl.
- (b) Antag att du ville utföra en simulering för att uppskatta diffusionskoefficienten för I₂ i hexan. Vilken simuleringsmetod bör du välja? Ge en kort motivering.

(6p)

2. Diffusionskonstanten för vatten i vatten vid några olika temperaturer återfinns nedan. Dess temperaturberoende kan beskrivas ganska väl med Arrheniusekvationen i temperaturintervallet.

Bestäm aktiveringsenergin för diffusionsprocessen.

$T \text{ (K)}$	262,7	272,7	282,9	293,5
$D \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$0,74 \cdot 10^{-9}$	$1,10 \cdot 10^{-9}$	$1,53 \cdot 10^{-9}$	$2,01 \cdot 10^{-9}$

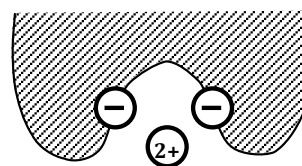
(6p)

3. Beräkna massan Ar-gas i en gastub som rymmer 20 liter vid trycket 200 bar och temperaturen 300 K.

För att beräkningen skall bli så noggrann som möjligt skall du använda Redlich-Kwongs gasekvation (finns i tabellsamlingen).

(6p)

4. Inbindningen av en Ca²⁺-jon till ett säte på ett enzym i en vattenlösning är starkt beroende på den elektrostatiske interaktionen mellan Ca²⁺-jonen och två negativt laddade karboxylatgrupper (–COO[–]) på enzymet, se figuren till höger.

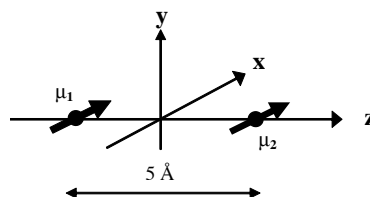


Beräkna den elektrostatiske interaktionen mellan Ca²⁺-jonen och de två negativa laddningarna på enzymet om dielektricitetskonstanten ϵ_r i en omgivning till de aktuella laddningarna kan sättas till 62. Ange energin i kJ/mol.

Ca²⁺-jonen $q = +2e$ placeringen är (0, 0, 0) Å
COO[–]-jonen A $q = -e$ placeringen är (–3, 0, 1) Å
COO[–]-jonen B $q = -e$ placeringen är (3, 0, 1) Å

(6p)

5. Beräkna dipol–dipolinteraktions-energin mellan två metanolmolekyler i vatten när de är orienterade enligt bilden till höger. Observera att bägge är riktade parallellt med x -axeln.



Metanols dipolmoment är 1.70 D och temperaturen är 25°C. Ge svaret i enheten kJ mol^{-1} .

(6p)

6. Avgör om vart och ett av följande påståenden om vatten är sant eller falskt. Du skall inte motivera. Rätt svar ger 1 poäng och fel –0,5 poäng. Varje obesvarat påstående ger 0 poäng. Du kan inte få mindre än 0 poäng.

- Flytande vatten har ett densitetsminimum vid 4°C.
- Då is smälter bryts ca 25% av vätebindningarna.
- Vid höga temperaturer (t.ex. 90°C) är orsaken till att kolväten är svårslösliga i vatten att de vattenmolekyler som omger kolvätet förlorar mycket entropi.
- Jämfört med de flesta vätskor (t.ex. bensen) har vatten ovanligt hög isoterm kompressibilitet.
- Vattenmolekyler i flytande vatten är ganska mycket vätebundna till varandra. Detta medför att translations- och rotationsdynamiken i vatten är ovanligt långsam jämfört med andra vätskor.
- Medelavståndet mellan de två syreatomerna över en vätebindning är ca 4,2 Å.

(6p)

7. Nedanstående figur visar vätske–vätskefasdiagrammet för systemet vatten (A) och 2-metyl-1-propanol (B).

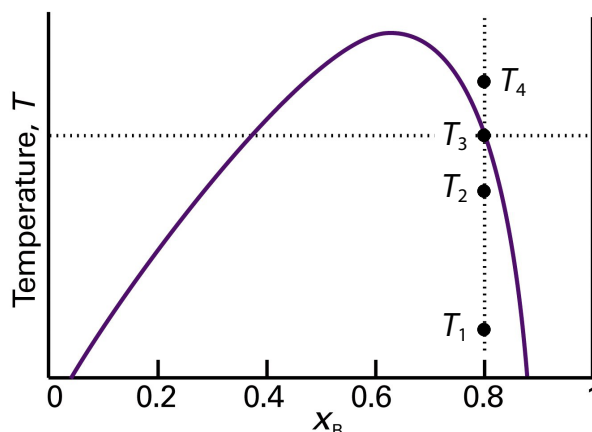


Figure 6-39
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Beskriv, i ord, vad som händer om systemet värms vid totalsammansättningen $x_B = 0,8$ från en temperatur T_1 till sluttemperaturen T_4 . Var särskilt noga med att ange förekommande faser, deras sammansättning och ungefärlig relativ andel av de olika faserna vid var och en av de fyra angivna temperaturerna. Rita även enkla bilder som illustrerar hur systemet ser ut vid var och en av temperaturerna.

(6p)

8. På kursen har vi arbetat ganska mycket med regulära lösningar, vilka kan beskrivas med Bragg-Williamsmodellen. Ett av påståendena nedan är mer korrekt än det andra. Avgör vilket och ge en kort motivering baserat på det du vet om Bragg-Williamsmodellen och dess begränsningar.

- (a) Systemet metanol:hexan kan förväntas beskrivas ganska väl som en regulär lösning.
- (b) Systemet metanol:metylacetat kan förväntas beskrivas ganska väl som en regulär lösning.

(6p)

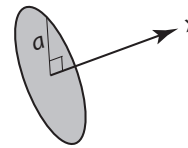
9. En viss micell i vatten består av 85 dodecylsulfationer (en slags surfaktant, alltså ytaktivt ämne) och har radien 20 Å. Antag att lösningen, förutom surfaktanten, innehåller 50 mM NaCl. Temperaturen är 298 K. Beräkna nu

- (a) Den elektriska potentialen vid sfärens yta och på avståndet 8 Å från ytan.
- (b) Koncentrationen $[Cl^-]$ vid sfärens yta och på avståndet 8 Å från ytan.

Du får försumma bidraget till jonstyrkan från surfaktanten och dess motjoner samt anta att micellen är ungefärligt sfärisk med homogen ytladdningstäthet.

(6p)

10. Betrakta en homogent laddad cirkulär tunn platta med radien a . Plattans laddning är q så att dess laddningstäthet är $\sigma = q/(\pi a^2)$. Vi tänker oss också att koordinataxeln x går vinkelrätt ut från plattan genom dess centrum (se bild till höger).



- (a) Finn, med hjälp av formelsamlingen, uttryck för den elektriska potentialen $\psi(x)$ som borde gälla vid små och stora avstånd från plattans centrum, dvs då $x \ll a$ och $x \gg a$. Beskriv även kortfattat hur du fann dina uttryck.

Då $x \ll a$ kommer elektriska potentialen att behöva skrivas som $\psi(x) = f(x) + \psi_0$, där ψ_0 är en (ännu okänd) konstant lika med $\psi(0)$.

Man kan ganska enkelt härleda att den elektriska potentialen på avståndet x från centrum är

$$\psi(x) = \frac{\sigma}{2\epsilon_r\epsilon_0} (\sqrt{a^2 + x^2} - x)$$

Detta görs genom att man integrerar Coulombs lag över laddningstätheten. Du behöver inte göra detta men använd uttrycket för att

- (b) finna ψ_0 och
- (c) visa att den elektriska potentialen vid små och stora avstånd verkligen blir som du förutsåg i uppgift (a).

Ledning: Du kommer antagligen att behöva Taylorutvecklingen $(1 + y)^\alpha \approx 1 + \alpha y$ för små y .

(6p)

Lösningar KFKF01 för B, 2015-06-02

- (a) $\langle r^2 \rangle = 6Dt$ ger $D = 4,07 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ och $a = k_B T / (6\pi\eta D) = 1,8 \text{ Å}$.
 - (b) Eftersom en molekylodynamiksimulering är den enda metod som ger ett tidsförlopp direkt från de molekylära interaktionerna (genom integration av Newtons lagar) är det den metoden som måste användas. Vad man behöver göra, rent konkret, är att mäta $\langle r^2 \rangle$ som funktion av tiden. $6D$ är sedan lutningen på linjen man får. Man skulle kunna tro att även en stokastisk simulering skulle fungera. Problemet är dock att den använder kända data (som diffusionskonstanten) för att ge rätt molekylhastigheter. Man skulle alltså därför endast få ut det man stoppar in (cirkelresonemang).

- Arrhenius ekvation är $k = Ae^{-E_a/RT}$. I vårt fall är $k = D$. Linjärisering ger $\ln D = \ln A - \frac{E_a}{RT}$. Med hjälp av LinReg fås lutningen $(-E_a/R)$ till $-2,51 \cdot 10^3$ så att $E_a = 20,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Aktiveringsenergin kommer egentligen från viskositeten. Om man kör LinReg för $\ln 1/\eta$ mot $1/T$ fås $E_a = 20,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (data finns ej i uppgiften). Det är inte så konstigt; det är ju viskositeten som utgör "motståndet" som molekylerna måste bryta för att kunna flytta sig.

Om man jämför med motsvarande uppgift för rotationskorrelations-tiden (tentamen 2013-05-28) finner man att det är ungefär samma aktiveringsenergi, dvs ungefär styrkan hos en vätebindning. Detta är inte så konstigt; det borde vara ungefär samma processer som begränsar både rotations- och translationsdiffusion (brytande av vätebindningar och "knuffande" på andra vatten).

- Eftersom vi kommer att behöva söka antalet mol med Solver är det bra att starta med att finna ett ungefärligt värde. Allmänna gaslagen ger $n = 160,4 \text{ mol}$. Därefter beräknar vi konstanterna i Redlich-Kwongs gasekvation till $a = 1,696 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{1/2} \text{ mol}^{-2}$ och $b = 2,234 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ur de kritiska parametrarna. Insättning i Redlich-Kwongs gasekvation och lösning med Solver ger sedan $n = 168,2 \text{ mol}$, dvs $6,72 \text{ kg}$.
- Avståndet mellan karboxylatgrupperna och kalciumjonen är $3,16 \text{ Å}$ för bägge. Totala potentialen på kalciumjonen är därför

$$\psi_{\text{på Ca}^{2+}} = 2 \cdot \frac{-e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \cdot 3,16 \cdot 10^{-10}} = -0,147 \text{ V}$$

och energin är

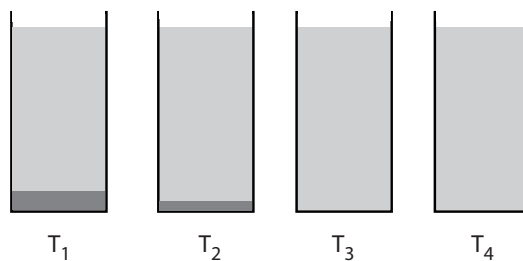
$$u = 2e \cdot \psi_{\text{på Ca}^{2+}} = -4,71 \cdot 10^{-20} \text{ J} = -28,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- z -axeln löper genom de bägge dipolmomenten och de har samma orientering i xy -planet. Därför är vinkeln $\theta_1 = \theta_2 = \pi/2$ och $(\varphi_1 - \varphi_2) = 0$. Dipolmomentet är $5,67 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$. Detta ger att energin är

$$u = \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \cdot \frac{\mu^2}{r^3} \cdot (1 \cdot 1 \cdot 1 - 2 \cdot 0 \cdot 0) = 2,9 \cdot 10^{-23} \text{ J} = 18 \text{ J mol}^{-1}$$

Det är alltså en väldigt liten interaktionsenergi på så "långt" avstånd. Den är repulsiv, precis som förväntat.

6. (a) Falskt (densitetsmaximum vid 4°C)
 (b) Sant
 (c) Falskt (hydrofoba effekten är entalpidominerad vid höga temperaturer)
 (d) Falskt (ovanligt låg kompressibilitet)
 (e) Falskt (hög vätebindningsgrad men ändå snabb dynamik)
 (f) Falskt (avståndet är ca 2,8 Å.)
7. T_1 : Systemet består av två vätskefaser. En med molbråket $x_B \approx 0,1$ och en med $x_B \approx 0,87$. Det mesta av systemet (hävstångsregeln ger ca 90%) befinner sig i den B-rika fasen.
- T_2 : Nu blandar sig ämnena mer i varandra men systemet består fortfarande av två vätskefaser. En med molbråket $x_B \approx 0,27$ och en med $x_B \approx 0,83$. Det mesta av systemet (ca 94%) befinner sig i den B-rika fasen. Visuellt (i t.ex. en bägare) så har mängden A-rik fasen minskat.
- T_3 : Nu har den A-rika fasen helt försvunnit (möjligen finns det lite kvar om punkten befinner sig strax under faslinjen). Systemet består alltså i princip av en enda vätskefas med sammansättningen $x_B = 0,8$. Om vi sänker temperaturen ytterst lite kommer systemet återigen att dela sig i två faser.
- T_4 : Systemet befinner sig i en vätskefas med sammansättningen $x_B = 0,8$. För att få två faser behöver temperaturen sänkas ända till T_3 .
- Skisser (ej skalenliga) av en bägare som innehåller systemet vid de fyra olika temperaturerna visas nedan.



8. Påstående (b) är mer korrekt. Det beror på att metanol och metylacetat (estern av metanol och ättiksyra) är "ganska lika" molekyler och av "ganska lika" (nåja!) storlek. Om t.ex. en metanolmolekyl kommer nära en metylacetat behöver den inte inskränka sina olika orienteringsmöjligheter lika mycket som om den hamnar nära en hexan (den kan t.ex. vätebinda ganska väl även till en metylacetat). Eftersom BW-modellen antar att molekylerna är av lika storlek och inte innehåller något sätt att hantera entropiändringar till följd av att molekyler orienterar varandra följer som sagt att (b) bör vara ett mer korrekt påstående.

9. (a) En dodecylsulfatjon ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$) har laddningen -1 . Total-laddningen är därför $-85e = -1,36 \cdot 10^{-17} \text{ C}$. Lösningens jonstyrka är 50 mM vilket ger $1/\kappa = 13,6 \text{ \AA}$. Sedan fås elektriska potentialen vid ytan genom lösningen till LPB för en sfärisk laddningsfördelning

$$\psi_a = \frac{q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \cdot a \cdot (1 + a\kappa)} = -0,316 \text{ V}$$

och den elektriska potentialen på avståndet $28 \text{ \AA}$ från origo är

$$\psi(28 \text{ \AA}) = \psi_a \cdot \frac{a}{r} \cdot e^{-(r-a)\kappa} = -0,125 \text{ V}$$

- (b) Insättning av ovanstående potentialer i Nernsts ekvation ger koncentrationerna klorid $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mM}$ vid ytan och $0,38 \text{ mM}$ på avståndet $8 \text{ \AA}$ från ytan.
10. (a) På stora avstånd ser skivan ut som en punktladdning med laddningen q . Potentialen borde därför helt enkelt ges av Coulombs lag, så att

$$\psi(x) = \frac{q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \cdot x} \quad \text{då } x \gg a$$

På små avstånd verkar plattan vara oändligt stor. Formelsamlingen ger att elektriska fältet vid en sådan platta är $\sigma/(2\epsilon_r\epsilon_0)$. Eftersom $E = -d\psi/dx$ fås

$$\psi(x) = -\frac{\sigma}{2\epsilon_r\epsilon_0} \cdot x + \psi_0 = -\frac{q}{2\pi a^2\epsilon_r\epsilon_0} \cdot x + \psi_0 \quad \text{då } x \ll a$$

där ψ_0 är konstanten som uppstår när man tar primitiva funktionen av E .

- (b) Det givna uttrycket skall gälla vid alla avstånd, t.ex. $x = 0$. Sätter man $x = 0$ fås

$$\psi_0 = \psi(0) = \frac{\sigma a}{2\epsilon_r\epsilon_0} = \frac{q}{2\pi a\epsilon_r\epsilon_0}$$

- (c) Vi börjar med fallet $x \ll a$, dvs $x/a \ll 1$. Då kan x^2 försummas relativt a^2 och vi får direkt

$$\psi(x) = \frac{\sigma}{2\epsilon_r\epsilon_0} (a - x) = -\frac{\sigma}{2\epsilon_r\epsilon_0} \cdot x + \psi_0$$

Detta är inte superstringent. Man kan visa det mer matematiskt korrekt genom att inse att

$$\sqrt{a^2 + x^2} = a \sqrt{1 + \left(\frac{x}{a}\right)^2} \approx a \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{x}{a}\right)^2\right)$$

där första approximationen gäller om x/a är ett litet tal. Sedan stoppar vi in denna utveckling i $\psi(x)$

$$\begin{aligned} \psi(x) &\approx \frac{\sigma}{2\epsilon_r\epsilon_0} \left(a \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{x}{a} \right)^2 \right) - x \right) = \frac{\sigma}{2\epsilon_r\epsilon_0} \left(a + \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{x}{a} \right) \cdot x \right) \\ &\approx \frac{\sigma}{2\epsilon_r\epsilon_0} (a - x) \quad (1) \end{aligned}$$

där den sista approximativa likheten gäller eftersom $x/a \ll 1$.

För fallet $x \gg a$, dvs $a/x \ll 1$, kan vi inte gå genvägen att sätta $\sqrt{a^2 + x^2} \approx x$. Att det inte fungerar beror på att ökningen i termen $\sqrt{a^2 + x^2}$ nästan motverkas av termen $-x$, men bara nästan. För att finna gränsuttrycket måste vi låta x i bägge termerna bli stora samtidigt. Därför Taylorutvecklar vi och börjar med att bryta ut x (nu är ju $a/x \ll 1$):

$$\sqrt{a^2 + x^2} = x \sqrt{1 + \left(\frac{a}{x}\right)^2} \approx x \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{a}{x}\right)^2\right)$$

Därför är potentialen på stora avstånd

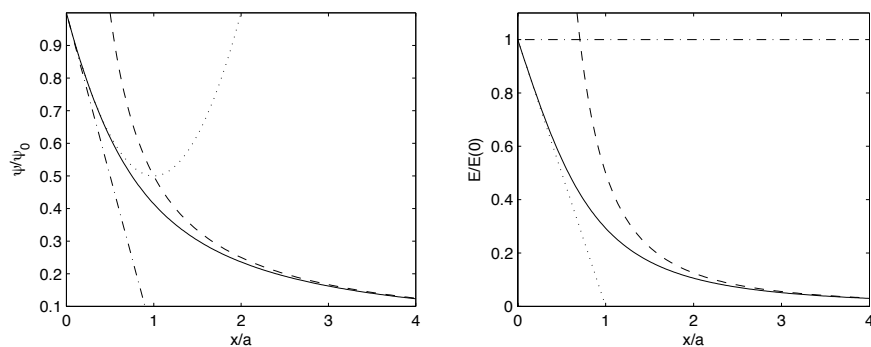
$$\psi(x) \approx \frac{\sigma}{2\epsilon_r \epsilon_0} \left(x \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{a}{x}\right)^2 \right) - x \right) = \frac{\sigma}{4\epsilon_r \epsilon_0} \cdot \left(\frac{a}{x}\right)^2 = \frac{q}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 \cdot x}$$

Liten utvikning:

Vänstra figuren nedan visar de tre olika uttrycken vi fått fram. Den heldragna linjen är det exakta uttrycket, den prickstreckade är potentialen nära ytan och den streckade är potentialen på stora avstånd. Den prickade linjen är potentialen man får om man inte slänger x/a -termen i ekvation (1).

Motsvarande elektriska fält ($-d\psi/dx$) visas i den högra figuren. Man ser där att elektriska fältet $\sigma/(2\epsilon_r \epsilon_0)$ är en ganska dålig approximation utom för mycket små avstånd. Om man behåller x/a -termen i (1) blir det betydligt bättre (prickad linje).

Men, faktum är att den laddade plattan kan betraktas som en punktladdning redan vid avstånd som är större än ett par radier. Det var en ny lärdom för mig.



Några studenter försökte lösa uppgiften genom att på korta avstånd använda sig av lösningen till LPB vid oändliga ytor:

$$\psi_{\text{LPB}}(x) = \frac{\sigma}{2\kappa\epsilon_r \epsilon_0} e^{-\kappa x}$$

Detta fungerar dock inte eftersom vi inte har något salt i lösningen (mer än ytans motjoner, dvs $1/\kappa \rightarrow \infty$). Men, vi kan använda detta

samband för att nå en bättre förståelse för begreppet Debyelängd. Precis vid ytan ger sambandet

$$\psi_{\text{LPB}}(0) = \frac{\sigma}{2\kappa\epsilon_r\epsilon_0}$$

Vi jämför detta med ψ_0 från deluppgift (b). För att ψ_0 skall vara lika med $\psi_{\text{LPB}}(0)$ krävs $a = 1/\kappa$. Det betyder att Debyelängden kan tolkas som den radie som en ändlig laddad platta skulle behöva ha för att ge samma ytpotential som man får vid en oändligt stor laddad yta i närvaro av salt. Den totala potentialen från den oändliga plattan och "motjonsmolnet" skulle alltså kunna ersättas med potentialen från en ändlig platta med radien $1/\kappa$.