

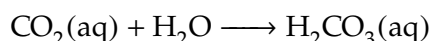
## Tentamen i KFKF01 Molekylära drivkrafter 2: Växelverkan och dynamik, 29 maj 2018

Tillåtna hjälpmedel: Miniräknare (med tillhörande handbok), utdelat formelblad med tabellsamling samt SI Chemical Data och TEFYMA eller motsvarande.

Alla beräkningar skall utföras så noggrant som möjligt utifrån de förutsättningar som ges i uppgiften och tillgängliga data i tabellsamling. Slutsatser skall motiveras samt approximationer och beräkningar redovisas. Tag för vana att alltid göra en rimlighetsbedömning.

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

1. Karboanhydras katalyserar reaktionen



Diffusionskonstanten för koldioxid i vatten är  $1,97 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  vid  $25^\circ\text{C}$ . Låt oss approximera karboanhydras som en sfär med radien  $21 \text{ \AA}$ .

- (a) Uppskatta associationshastighetskonstanten  $k_a$  för den enzymatiska reaktionen. Ange  $k_a$  i enheten  $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .
- (b) Uppskatta koldioxids hydrodynamiska radie från dess diffusionskonstant. Viskositeten för vatten är  $1,0 \text{ cP}$ .

(6p)

2. Betrakta två  $\text{Na}^+$ -joner på avståndet  $4 \text{ \AA}$  från varandra i vatten vid  $25^\circ\text{C}$ .

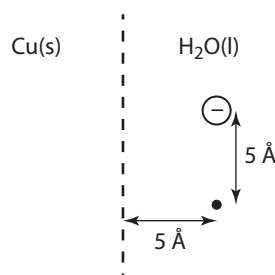
- (a) Beräkna arbetet som krävs att föra jonerna till detta avstånd (från oändligt stort avstånd).
- (b) Beräkna kraften på den ena jonen från den andra. Rita en figur som visar hur kraften är riktad.

(6p)

3. Bilden nedan till höger visar en  $\text{Cl}^-$ -jon i vatten vid ett kopparblock. Koppar kan betraktas som en perfekt elektrisk ledare.

- (a) Rita en vektor som visar hur det elektriska fältet är riktad i den markerade svarta punkten. Du får gärna rita om bilden på ditt lösningsblad.

- (b) Beräkna arbetet som krävs för att föra jonen från oändligt avstånd från kopparblocket (vid  $25^\circ\text{C}$ ) till positionen i figuren.



(6p)

4. Maximala lösligheten av 1-pentanol i vatten är  $0,26 \text{ M}$  vid  $25^\circ\text{C}$ . Beräkna

- (a) maximala lösligheten uttryckt som molbråk 1-pentanol i vatten. Molmassan för 1-pentanol är  $88,15 \text{ g/mol}$ .
- (b) interaktionsparametern  $\chi$  mellan 1-pentanol och vatten vid temperaturen  $25^\circ\text{C}$ .

(6p)

5. Halofila bakterier har utvecklats för att kunna leva i en mycket salt miljö, t.ex. Döda havet. De viktigaste salterna i Döda havet är  $\text{MgCl}_2$  (1,83 M),  $\text{NaCl}$  (1,78 M),  $\text{CaCl}_2$  (0,44 M) och  $\text{KCl}$  (0,20 M). Typiskt för halofila organismer är att deras proteiner har en betydligt större (negativ) nettoladdning än proteiner i organismer som lever vid normala salthalter.
- Förklara varför halofila organismers proteiner behöver ha en stor nettoladdning för att proteinerna inte skall aggregera med varandra i den salta miljön.
  - Om man placerar ett halofilt protein i en vattenlösning med låg salthalt denaturerar det oftast (dvs veckar ut sig). Uppskatta hur mycket  $\Delta_{\text{unfold}} G^\ominus$  ändras för ett typiskt halofilt protein med radien 15 Å då det flyttas från Döda havet till rent vatten vid 25°C. Antag att ytladdningsstätheten för proteinet är  $-1e$  per 1000 Å<sup>2</sup>.
  - Vilken slutsats kan du dra om stabiliteten av halofila proteiner i vattenlösning vid normala salthalter? (6p)
6. Skissa det typiska utseendet hos radiella fördelningsfunktionen  $g(r)$  för en gas, vätska och fast fas. Var noga med vilka värden  $g(r)$  har i gränserna  $r \rightarrow 0$  och  $r \rightarrow \infty$ . (6p)
7. (a) Beräkna molära volymen för metan vid trycket 3 bar och temperaturen 298 K med hjälp av van der Waals gasekvation.
- (b) Blir molära volymen större eller mindre än för en ideal gas? Skissa det principiella utseendet för interaktionen mellan två metanmolekyler som funktion av avståndet mellan dem och diskutera ditt svar i (a) utifrån denna skiss. (6p)
8. På kursen lärde vi oss några ovanliga egenskaper som vatten har jämfört med de flesta andra vätskor. Beskriv två av dessa anomalier samt ge en molekylär förklaring till dem. (6p)
9. (a) I boken fanns något exempel på en reaktion där aktiveringsentalpin  $\Delta H^\ddagger = H^\ddagger - H_{\text{reaktant}}^\ominus < 0$ . Detta är lite ovanligt. Vilket tecken har  $\Delta S^\ddagger$ ? Motivera!
- (b) Kommer hastigheten för reaktionen i (a) att öka eller minska med temperaturen? Motivera!
- (c) Skissa tre diagram som på  $y$ -axeln visar  $H$ ,  $S$  och  $G$  som funktion av reaktionskoordinaten för reaktionen reaktant  $\rightarrow$  produkt. Diagrammet skall innehålla tillstånden reaktant, övergångstillstånd (transition state) och produkt. För reaktionen gäller  $\Delta_r H^\ominus > 0$  och  $\Delta_r G^\ominus < 0$  och för övergångstillståndet gäller uppgifterna som gavs i (a). (6p)
10. I en Monte-Carlosimulering utfördes en simulering av en metangas. I en förflyttning ändrades avståndet mellan två metanmolekyler från 5,2 Å till 5,9 Å.
- Vad är sannolikheten för att detta steg accepteras vid  $T = 298$  K? Du får försumma förekomsten av alla andra eventuella metanmolekyler (vilket förstås är en kraftig approximation). (6p)

## Lösningar Tentamen i KFKF01, 29 maj 2018

1. (a)

$$k_a = 4\pi Da = 5,2 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

vilket ger  $k_a = 3,1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  efter enhetsomvandling.

(b) Stoke-Einsteins ekvation ger

$$a = \frac{k_B T}{6\pi\eta \cdot D} = 1,1 \text{ \AA}$$

2. (a) Coulombs lag ger

$$w = \frac{(+e)^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} = 7,3 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 4,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(b) Kraften är

$$\begin{aligned} F &= -\frac{dw}{dr} = q \cdot E = (+e) \cdot \frac{(+e)}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r^2} \\ &= +e \cdot (1,15 \cdot 10^8 \text{ V/m}) = 1,8 \cdot 10^{-11} \text{ N} = 1,1 \cdot 10^{13} \text{ N/mol} \end{aligned}$$

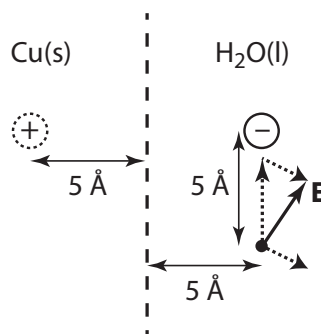
Kraften är riktad så att den drar isär  $\text{Na}^+$ -jonerna (de repellerar ju varandra). Notera vilken enorm kraft detta är per mol (jämför t.ex. med tyngdkraften  $\approx 800 \text{ N}$  som verkar på tentamenskonstruktören).

*OBS!* Väldigt många resonerade "arbetet = kraften gånger vägen" vilket i och för sig är riktigt men detta betyder inte att  $F = w/(5 \text{ \AA})$  eftersom  $5 \text{ \AA}$  inte är den väg jonen rört sig (den har ju rört sig från  $\infty$  till avståndet  $5 \text{ \AA}$ , dvs en väldigt mycket längre sträcka än  $5 \text{ \AA}$ ).<sup>1</sup> Att det råkar bli rätt ekvation och rätt svar när man gör så är en (nästan) ren slump och borde därför egentligen gett noll poäng. Examinatorn rättade dock snällt här och gav en poäng för rätt siffersvar.

3. (a) Lösningen till denna uppgift ges av lösningen till Poissons ekvation för en laddning vid en ledande oladdad yta. Laddningen inducerar en spegelladdning som är lika stor som laddningen själv, fast med omvänt tecken. Alltså ser det ut som om det finns en lika stor positiv laddning  $5 \text{ \AA}$  in i kopparblocket.<sup>2</sup> Det elektriska fältet i punkten blir därför vektorsumman av två fält: en pekande från den (positiva) spegelladdningen och en pekande mot den (negativa) verkliga laddningen. Se figuren nedan (kompostanterna är inte ritade helt skalenligt).

<sup>1</sup> Dessutom är "arbetet = kraften gånger vägen" ju endast giltigt om  $F$  är konstant hela vägen. Det korrekta uttrycket är  $w = \int_{\text{sträckan}} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l}$ .

<sup>2</sup> Detta resultat kan också fås från lösningen till Poissons ekvation för en laddning vid en dielektrisk gränssyta, om  $\epsilon_r$  för kopparblocket sätts till  $\infty$ .



*Kommentar:* Några resonerade så att elektriska fältet är riktat i den riktning som kraften på en positiv testpartikel skulle varit riktad. Detta är helt rätt men man måste minnas att testpartikeln verkligen bara är en testpartikel. Den tillåts inte inducera någon polarisation i kopparblocket (dvs ingen spegelladdning uppstår för testladdningen). Om man vill kan man se det som att testladdningen har en "mycket liten" positiv laddning, så liten att den inte själv polariserar materialen runt sig signifikant.

- (b) Potentialen från spegelladdningen på kloridjonen är

$$\psi = \frac{e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \cdot (10 \text{ \AA})} = 18,3 \text{ mV}$$

Arbetet är alltså

$$w = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=\text{verkliga} \\ \text{laddningar}}} q_i \psi_{\text{på } i} = -\frac{1}{2} \cdot e \cdot \psi = -1,5 \cdot 10^{-21} \text{ J} = -0,88 \text{ kJ mol}^{-1}$$

där faktorn 1/2 egentligen kommer av att det är kloridjonen som skapar sin egen spegelladdning.

Här var det tyvärr flera som försökt beräkna arbetet att placera en kloridjon i punkten •. Detta kan ha berott på något missförstånd när man tolkat uppgiften och togs hänsyn till vid rättningen. Det är dock tyvärr ganska arbetsamt att få full poäng då eftersom det krävs att man inkluderar potentialerna från (1) den första kloriden, (2) spegelladdningen till den första kloridjonen och (3) spegelladdningen från kloridjonen som placerats i • samt håller koll på vilka av dessa termer som kräver multiplikation med 1/2.

4. (a) Observera att molmassan för 1-pentanol inte behövs för att lösa denna uppgift. Tentakonstruktören tänkte lite fel. Betrakta den uppgiften som en avledande manöver (all verklig problemlösning innebär att man behöver sortera bort en väldig massa onödig information). Däremot behövs molmassan och densiteten för vatten (tabellsamlingen):

$$x_{\text{5ol}}(\text{aq}) \approx \frac{0,26}{\rho/M} = 0,0047$$

- (b) I Bragg-Williamsmodellen är

$$\Delta\mu^\ominus = RT\chi$$

där  $\Delta\mu^\ominus = -RT \ln K \approx -RT \ln x_{\text{5ol}}(\text{aq}) = 13,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ , vilket ger  $\chi = 5,4$ .

5. (a) Den höga salthalten skärmar proteinernas laddning så att den repulsiva kraften mellan olika proteiner minskar. Därför riskerar proteiner att klumpa ihop vid höga salthalter (eftersom det även finns attraktiva krafter mellan molekyler, t.ex. Londonkrafter och hydrofob växelverkan).
- (b) Jonstyrkan beräknas till  $I = 8,79 \text{ M}$  vilket ger Debyelängden  $1/\kappa = 1,03 \text{ \AA}$ . Detta gör att proteinets ytpotential i Döda havet (dh) blir (med  $\sigma = -0,016 \text{ C/m}^2$ ):

$$\begin{aligned}\psi_a(\text{dh}) &= \frac{q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0a(1+\kappa a)} = \frac{4\pi a^2 \cdot \sigma}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0a(1+\kappa a)} \\ &= \frac{a \cdot \sigma}{\epsilon_r\epsilon_0(1+\kappa a)} = -2,21 \text{ mV}\end{aligned}$$

medan den i rent vatten blir

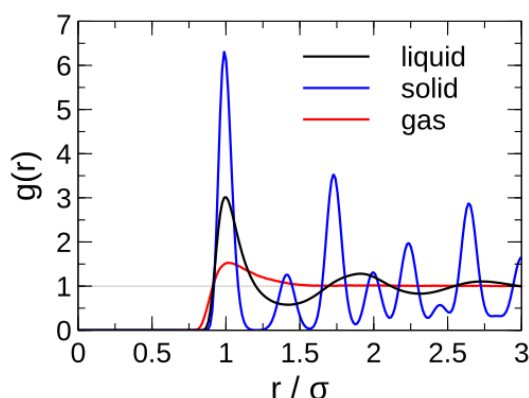
$$\psi_a(\text{aq}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0a} = \frac{a \cdot \sigma}{\epsilon_r\epsilon_0} = -34,6 \text{ mV}$$

Eftersom fria energin för att skapa en ytladdningstäthet är  $\Delta G_{\text{el}} = \int_{\text{yta}} \psi_s ds$  kan ändringen av det bidraget till den fria energin för denaturering uppskattas till

$$\begin{aligned}\Delta\Delta_{\text{unfold}}G &= \Delta_{\text{unfold}}G(\text{aq}) - \Delta_{\text{unfold}}G(\text{dh}) \\ &\approx -(\Delta_{\text{el}}G(\text{aq}) - \Delta_{\text{el}}G(\text{dh})) \\ &= -\frac{1}{2} \int_{\text{yta}} (\psi_a(\text{aq}) - \psi_a(\text{dh})) \cdot \sigma ds \\ &= -\frac{1}{2} (\psi_a(\text{aq}) - \psi_a(\text{dh})) \cdot \sigma \cdot 4\pi a^2 \\ &= -7,83 \cdot 10^{-21} \text{ J} = -4,4 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

där vi i andra likheten behöver tänka på att  $\Delta G_{\text{el}}$  missgynnar veckning men gynnar denaturering (teckenbytet!). Stabiliteten för proteinet minskar alltså med ca  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

- (c) Enligt ovan blir de mindre stabila.  
(Kvoten mellan jämviktskonstanterna för jämvikten  $F \rightleftharpoons U$  i de bägge miljöerna blir ca 35. Detta behövs inte räknas ut eller diskuteras för full poäng.)
6. Sådana figurer finns i boken samt beräknades på den obligatoriska simuleringsföreläsningen. Från Wikipedia har jag hämtat följande figur för fast, flytande och gasformig argon.



Exakt vad det står på axlarna är inte viktigt. För full poäng måste man tydligt se att

- (a)  $g(r) \rightarrow 1$  då  $r \rightarrow \infty$  för både (l) och (g).
  - (b)  $g(r) = 0$  då  $r = 0$ .
  - (c) att (g) har ett litet maxima i början men sedan = 1.
  - (d) att (l) visar några succesivt minskande toppar med  $g(r) > 1$ .
  - (e) att (s) uppvisar ett mönster av skarpa toppar med djupa "dalar" emellan. Exakt hur mönstret ritas är inte viktigt eftersom det är olika för olika strukturer.
7. (a) Det kritiska trycket och temperaturen ger  $a = 0,230 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$  och  $b = 4,31 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Genom att lösa ut  $V_m = V/N$  med hjälp av Solver fås från van der Waals gaslag  $V_m = 8,21 \text{ dm}^3/\text{mol}$ .
- (b) Den molära volymen för en ideal gas blir något större ( $8,26 \text{ dm}^3/\text{mol}$ ). Orsaken till att den verkliga volymen är något mindre är att avståndet mellan molekylerna är sådant att den attraktiva delen av interaktionen mellan molekylerna dominerar över den repulsiva, så att gasen dras ihop något av nettoattraktionen. Man kan här t.ex. skissa utseendet av Lennard-Jonesenergin.

8. Se föreläsningen om vatten.

9. (a) Fria energin för transition state måste ligga högre än reaktanternas (annars hade det ju inte varit någon reaktionsbarriär!):

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger > 0$$

Men enligt uppgiften är  $\Delta H^\ddagger < 0$ , så att

$$\Delta S^\ddagger < \frac{\Delta H^\ddagger}{T} < 0$$

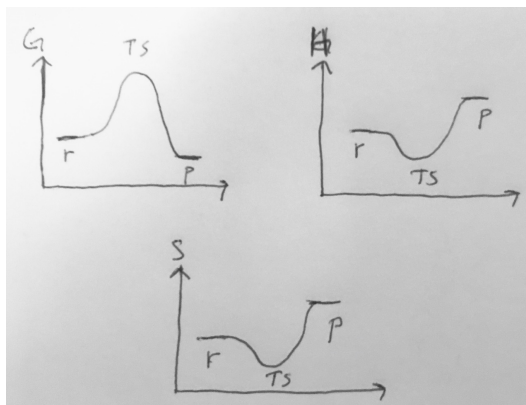
Vi vet alltså att transition state har en lägre entropi än reaktanterna.

- (b) Enligt Eyringekvationen innebär en negativ  $\Delta H^\ddagger$  att reaktionshastigheten minskar med temperaturen.

(c)

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus < 0$$

så att  $\Delta_r H^\ominus > 0 \Rightarrow \Delta_r S^\ominus > 0$ . Det betyder att både entalpierna och entropierna hos produkterna är högre än för reaktanterna. Vi sammanfattar allt i följande tre kurvor:



10. Ändringen i energi efter förflyttningen beräknas med Lennard-Jonesenergin (med  $\epsilon_{LJ} = 20,5 \cdot 10^{-22} \text{ J}$  och  $\sigma_{LJ} = 3,82 \text{ \AA}$ ) till

$$\Delta u_{LJ} = -5,60 \cdot 10^{-22} - (-10,86 \cdot 10^{-22}) = 5,26 \cdot 10^{-22} \text{ J} = 317 \text{ J mol}^{-1}$$

Metropolis algoritm som används i Monte-Carlosimuleringar säger nu att man med Boltzmanns fördelningslag beräknar

$$p = \exp\left(-\frac{\Delta u_{LJ}}{RT}\right) = 0,88$$

. Det är alltså 88% chans att steget accepteras, trots att det innebär en ökning av energin.