

Tentamen i KFKF01 Molekylära drivkrafter 2: Växelverkan och dynamik, 3 juni 2019

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.

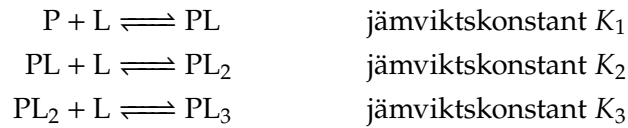
För godkänt krävs att totala poängantalet på tentamen och eventuell inlämningsuppgift är minst 30.

1. Diffusionskoefficienten för syre i luft är $0.176 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ vid 25°C . Beräkna hur lång tid det tar för syremolekylerna att färdas den sträcka som ger $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = 1.0 \text{ dm}$ vid 25°C om diffusionen sker fritt i rummet. (6p)
2. Ett protein med radien 20 \AA har nettoladdningen $-8e$ placerad jämnt utspridd över proteinets yta och är placerad i vatten vid 25°C .
 - (a) Hur stort är arbetet som krävs för att föra en ligand med laddningen $-2e$ och radien 6.0 \AA från oändligt avstånd till kontakt med proteinet?
 - (b) Hur stor är kraften som verkar från proteinet på liganden när de är i kontakt och hur är kraften riktad? Rita figur! (6p)
3. Beräkna antal mol (och antal kg) CH_4 i en 50.0 liters metangastub när tryckmätaren visar 250 atm och temperaturen är 25.0°C . Betrakta gasen som en van der Waals-gas. (6p)
4. Betrakta en elektrod nedsänkt i en vattenlösning av 10 mM NaCl vid 298 K . Elektrodens ytpotential uppmättes till -50 mV . Beräkna koncentrationerna av Na^+ och Cl^- på avståndet 5.0 \AA från plattan. Du får ansätta att plattan är "oändligt stor" jämfört med avståndet. (6p)
5. För ett visst cis-transisomeras uppmättes följande reaktionshastighetskonstanter som funktion av temperaturen:

$T / ^\circ\text{C}$	12	15	20	25
$k / (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	19	23	31	40

Beräkna aktiveringsentalpin för reaktionen från dessa data. (6p)

6. Ett protein P har tre bindningssäten som alla tre binder samma ligand L men med olika bindningskonstanter. Reaktionerna för inbindning av L kan då skrivas:



- (a) Konstruera bindningspolynomet.
- (b) Om $K_1 = 1.0 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ och $K_2 = K_3 = 8.0 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$, vid vilken fri ligandkoncentration $[L]$ är antalet bundna ligander per proteinmolekyl i genomsnitt 2.0?
- (c) Vid den fria ligandkoncentration du fann i (b), beräkna koncentrationerna P, PL, PL_2 och PL_3 , samt totalkoncentration ligand om totalkoncentrationen protein är $3.0 \mu\text{M}$.
[Om du inte lyckades lösa uppgift (b) går det bra att räkna vid $[L] = 1.0 \mu\text{M}$, vilket alltså INTE är rätt svar på (b).]
- (6p)
7. Använd lämpliga data i tabellsamlingen (däribland Henrys konstant) för att uppskatta $\chi_{\text{bensen-vatten}}$ vid 25°C .
Om du inte klarar att fullt ut lösa uppgiften ges 3 poäng om du demonstrerar vilka data du behöver och hur du, i princip, skulle använda dem för att nå rätt svar.
- (6p)
8. Löslighetsprodukten för AgCl(s) i vatten är $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.82 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$ vid 298 K .
Uppskatta löslighetsprodukten K_s för AgCl(s) i en vattenlösning av salterna 50 mM NaBr och $20 \text{ mM K}_3\text{PO}_4$ vid 298 K .
Ansätt att jon-jonavståndet i Debye-Hückelkvationen är 3.0 \AA . Lösligheten kommer fortfarande att bli så låg att du kan försumma bidraget från löst AgCl till lösningens jonstyrka.
Du får 2 poäng om du med korrekta argument kan avgöra om löslighetsprodukten ökar eller minskar jämfört med rent vatten.
- (6p)

Nästa sida får gärna rivas av och lämnas in. Glöm då inte att skriva både anonymkod och personlig identifierare på bladet.



9. Avgör om följande påståenden om vatten är sanna eller falska.

Varje felaktigt besvarat eller obesvarat påstående ger -1.

Påstående	Sant	Falskt
(1) Självdiffusionskonstanten för flytande vatten är betydligt lägre än för andra vätskor.		
(2) Vid normalt tryck har flytande vatten ett kompressibilitetsmaximum vid ca 40 °C.		
(3) Mellan 0 °C och 100 °C bryts ca 30% av de vätebindningar som finns i H ₂ O(l).		
(4) Orsaken till att bensen har låg löslighet i vatten är att dispersionsinteraktionerna mellan bensen och vatten är betydligt svagare än mellan bensen och bensen.		
(5) Ett kännetecken för hydrofoba effekter är att $\Delta_{\text{solv}}S^\ominus < 0$ vid rumtemperatur.		
(6) Antalet närmaste grannar i flytande vatten vid 0 °C är något större än antalet närmaste grannar i is vid samma temperatur.		
(7) ΔC_p för solubilisering av hydrofob molekyl i vatten är ungefärlig proportionell mot molekylens mantelarea.		
(8) Fria energin för att föra en jon (t.ex. Na ⁺) från vakuum till vatten är kraftigt negativ.		

(6p)

10. Avgör om följande blandade påståenden är sanna eller falska.

Varje felaktigt besvarat eller obesvarat påstående ger -1.

Påstående	Sant	Falskt
(1) Kraften mellan två Na ⁺ -joner i vakuum blir dubbelt så stor om avståndet halveras.		
(2) I en Monte-Carlosimulering tillåts alla förflyttningar som innebär att energin sjunker.		
(3) Metropolis algoritmen löser Newtons rörelselagar.		
(4) En karboxylsyra som är placerad på ytan av proteinet i uppgift 2 har lägre pKa-värde än om den var placerad i bulk.		
(5) Om $\Delta^\ddagger S^\ominus < 0$ så vet man säkert att reaktionshastigheten ökar då temperaturen ökar.		
(6) En viktig approximation i Bragg-Williams-modellen är att alla molekyler betraktas som perfekta dipoler.		
(7) Koncentrationen Cl ⁻ -joner i vatten nära en dielektrisk gränssyta mot en olja är lägre än i bulk.		
(8) I en molekylodynamiksimulering (MD) sker aldrig förflyttningar som leder till att systemets energi ökar.		

(6p)

Lösningar Tentamen i KFKF01, 3 juni 2019

1.

$$t = \frac{\langle r^2 \rangle}{6D} = 95 \text{ s}$$

2. Om vi betraktar laddningen som jämnt utsmetad över sfärens yta kommer fältet och potentialen, enligt Gauss lag, utanför sfären att bli lika stor som om all laddning var placerad i sfärens centrum. Alltså har vi

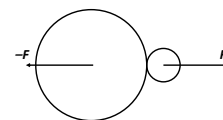
(a)

$$w = \frac{(-8e) \cdot (-2e)}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \cdot (26 \text{ \AA})} = 1.8 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 11 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(b)

$$F = \frac{(-8e) \cdot (-2e)}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \cdot (26 \text{ \AA})^2} = 7.0 \cdot 10^{-12} \text{ N}$$

Eftersom laddningarna har samma tecken är kraften repulsiv. En lämplig figur att rita visas i marginalen. Observera att liganden repellerar proteinet med samma kraft som proteinet repellerar liganden (några studenter verkade inte ha detta helt klart för sig på tentan). Endast en av kraftvektorerna behövde ritas ut för godkänt.



3. Konstanterna i van der Waals gasekvation är $a = 0.2303 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ och $b = 4.3064 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Insättning av dessa värden och de som gavs i uppgiften i van der Waals gasekvation ger med Solver $n = 567 \text{ mol}$, dvs $m = 9.10 \text{ kg}$.

4. Jonstyrkan är $I = 10 \text{ mM}$, vilket ger $1/\kappa = 30.44 \text{ \AA}$. Potentialen på avståndet x från en laddad platta är, enligt LPB, $\psi(r) = \psi_0 e^{-\kappa x}$ (detta gäller oavsett om plattan är "tjock" eller "tunn"), där ψ_0 är ytpotentialen (dvs ψ då $x = 0$).

Detta ger $\psi(5.0 \text{ \AA}) = -42 \text{ mV}$. Nernsts ekvation ger sedan koncentrationerna $[\text{Na}^+] = 52 \text{ mM}$ och $[\text{Cl}^-] = 1.9 \text{ mM}$.

5. Enligt Eyringekvationen gäller att om man passar $\ln(k/T)$ mot $1/T$ så är $-\Delta^\ddagger H^\ominus/R$ lutningen. LinReg ger lutningen -4526 K och $\Delta^\ddagger H^\ominus = 38 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Om man istället $\ln k$ mot $1/T$ fås istället E_a . Den som bestämde E_a oreflekterat, dvs utan att tydligt påpeka att E_a inte är samma sak som $\Delta^\ddagger H^\ominus$, fick tre poäng ($E_a = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$). Den som visste skillnaden och påpekade att de är ungefär lika fick fem poäng.

6. (a) Bindningspolynomet blir (efter att ha skrivit $c_p = [\text{P}] + [\text{PL}] + [\text{PL}_2] + [\text{PL}_3]$)

$$Q = 1 + K_1[\text{L}] + K_1K_2[\text{L}]^2 + K_1K_2K_3[\text{L}]^3$$

(b) Sök lösningen till

$$v_L = 2.0 = \frac{[\text{L}]}{Q} \cdot \frac{dQ}{d[\text{L}]} = \frac{K_1[\text{L}] + 2K_1K_2[\text{L}]^2 + 3K_1K_2K_3[\text{L}]^3}{Q}$$

Solver ger $0.33 \mu\text{M}$. För (c) är det lämpligt att nu även beräkna $Q = 4.54$.

- (c) Det allra lättaste sättet att finna totalkoncentrationen ligand är från insikten att totala halten bunden ligand ges av $c_P \cdot v_L = 6 \mu\text{M}$. Därför är $c_L = [L] + 6 \mu\text{M} = 6.3 \mu\text{M}$.

Men för att finna koncentrationerna av de olika proteinkomplexen utgår man enklast direkt från Q . T.ex. är

$$[P] = f_P \cdot c_P = \frac{1}{Q} \cdot c_P = 0.22 \cdot 3.0 \mu\text{M} = 0.66 \mu\text{M}$$

På samma sätt fås $[PL] = 0.22 \mu\text{M}$, $[PL_2] = 0.58 \mu\text{M}$ och $[PL_3] = 1.54 \mu\text{M}$. Därefter beräknas $c_L = [L] + [PL] + 2[PL_2] + 3[PL_3] = 6.3 \mu\text{M}$.

Alternativ lösning för de som inte klarat deluppgift b: Här är $Q = 74.0$, så att $[P] = 0.040 \mu\text{M}$, $[PL] = 0.040 \mu\text{M}$, $[PL_2] = 0.324 \mu\text{M}$ och $[PL_3] = 2.59 \mu\text{M}$, vilket till sist ger $c_L = 9.5 \mu\text{M}$.

7. I BW-modellen är $k_{H,\text{bensen}} = p_{\text{bensen}}^* e^\chi$. Alltså behövs ångtrycket över ren bensen vid 25°C . Denna fås, med Clausius–Clapeyrons ekvation, till 0.146 bar (för att nyttja CC's ekvation behövs även kokpunkten vid normala trycket, vilken återfinns i tabellsamlingen).

Enligt tabellsamlingen är Henrys konstant $0.55 \cdot 10^4 \text{ bar}$. Alltså är $\chi = 10.5$.

8. En komplikation i denna uppgift (som konstruktören inte tänkte på) är att basen PO_4^{3-} förekommer i formerna H_2PO_4^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} och PO_4^{3-} beroende på pH. Vid pH 7, t.ex., föreligger fosfat till ca 61% som H_2PO_4^- och 39% som HPO_4^{2-} , vilket ändrar jonstyrkan jämfört med om alla joner vore fullständigt dissocierade. Svaret på uppgiften anses korrekt även om studenten (felaktigt) ansatt att alla joner är fullständigt dissocierade, vilket även gjorts i nedanstående lösning. Vi skall snart se att detta faktiskt inte är en så tokig ansats, förutsatt att pH i lösningen inte justeras.

I denna uppgift behöver man erinra sig att den termodynamiska jämviktskonstanten K och löslighetsprodukten K_s inte är samma sak. Det är K som ges av $\Delta\mu^\ominus = -RT \ln K$. Detta gör att $\Delta\mu^\ominus$ och K har samma värde oavsett vattenlösningens jonstyrka.

Som vanligt gäller

$$K = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Ag}^+} [\text{Ag}^+] \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] = K_s \cdot \gamma_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}$$

Kalla den givna löslighetsprodukten vid jonstyrka 0 för K_s^0 . Vid låg jonstyrka är bägge aktivitetsfaktorerna (med stor noggrannhet) 1, så $K = K_s^0$. Detta är värdet på K även vid den högre jonstyrkan (men inte värdet på K_s).

Vid den högre jonstyrkan (som är $I = 0.170 \text{ M}$ vilket ger $1/\kappa = 7.38 \text{ \AA}$) har vi då, enligt ovan,

$$K_s = \frac{K}{\gamma_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}} = \frac{K_s^0}{\gamma_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}}$$

Aktivitetfaktorer beräknas med Debye-Hückelkvationen till

$\ln \gamma_{\text{Ag}^+} = \ln \gamma_{\text{Cl}^-} = -0.344$, dvs $\gamma_{\text{Ag}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-} = 0.709$ och vi får, till sist, $K_s = 3.6 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$.

Löslighetsprodukten ökar alltså med en knapp faktor 2. Att den skulle öka kunde vi säga redan från början eftersom jonerna i lösningen växelverkar attraktivt med de tillförda silver- och kloridjonerna.

Korrekt lösning om hänsyn tas till protoneringsgrad. För den intresserade studenten presenteras här den korrekta lösningen i fallet att alla elektrolyter tillsätts utan att pH ställs.

Vi behöver finna halterna av samtliga jonslagen H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} och PO_4^{3-} , samt OH^- som också bidrar till jonstyrkan. H_3O^+ -halten kommer att vara försumbar eftersom lösningen blir starkt basisk.

Eftersom vi lärt oss bindningspolynomformalismen kan vi nyttja den! Betrakta H^+ som en ligand som binder till PO_4^{3-} . Då fås bindningspolynomet

$$Q = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a,3}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a,2}K_{a,3}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}}$$

där $\text{p}K_{a1} = 2.16$, $\text{p}K_{a2} = 7.20$ och $\text{p}K_{a3} = 12.35$. De fyra termerna i Q syftar, i tur och ordning, på PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- och H_3PO_4 . Nu kan antalet bundna väten per fosfat beräknas som funktion av vätejonkoncentrationen genom

$$v_{\text{H}}([\text{H}^+]) = \frac{[\text{H}^+]}{Q} \frac{dQ}{d[\text{H}^+]} = \frac{\frac{[\text{H}^+]}{K_{a,3}} + \frac{2[\text{H}^+]^2}{K_{a,2}K_{a,3}} + \frac{3[\text{H}^+]^3}{K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a,3}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a,2}K_{a,3}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}}}$$

För att finna lösningens pH nyttjar vi att det måste råda laddningsbalans i lösningen. Då fosfatjonerna tar upp protoner minskar fosfatjonens negativa laddning. Därför måste hydroxidjonkoncentrationen öka i motsvarande grad (annars balanseras inte kaliumjonernas positiva laddning). Antalet protoner som tas upp per fosfat är precis $v_{\text{H}}([\text{H}^+])$ och därmed krävs $v_{\text{H}}([\text{H}^+]) \cdot 0.02 \text{ M}$ vätejoner. Skillnaden mellan hydroxid- och vätejonkoncentrationerna är därför

$$[\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] = v_{\text{H}}([\text{H}^+]) \cdot 0.02 \text{ M}$$

Vi har nu en ekvation som bara beror av $[\text{H}^+]$. Vi löser den (t.ex. med Solver) till $[\text{H}^+] = 7.85 \cdot 10^{-13} \text{ M}$, dvs $\text{pH} = 12.1$.

Därmed kan $[\text{OH}^-]$ beräknas till 12.7 mM och Q kan nyttjas för att beräkna $[\text{PO}_4^{3-}] = 7.3 \text{ mM}$ och $[\text{HPO}_4^{2-}] = 12.7 \text{ mM}$. De andra fosfaterna kan försummas.

Jonstyrkan, nu inklusive den ej försumbara hydroxidjonkoncentrationen, är $I = 148 \text{ mM}$. Därmed blir $K_s = 3.5 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$, vilket är ganska nära det resultat vi fick då vi antog att endast kaliumjoner och fosfatjoner föreligger i lösning.

En liknande (fast något mindre omfattande räkning) då pH justeras till 7, ger $K_s = 3.3 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$.

9. I några fall har kommentarer lämnats inom parentes under respektive påstående.

Påstående	Sant	Falskt
(1) Självdiffusionskonstanten för flytande vatten är betydligt lägre än för andra vätskor.		F
(2) Vid normalt tryck har flytande vatten ett kompressibilitetsmaximum vid ca 40 °C. [Kompressibilitetsminimum vid ca 50 °C]		F
(3) Mellan 0 °C och 100 °C bryts ca 30% av de vätebindningar som finns i H ₂ O(l).	S	
(4) Orsaken till att bensen har låg löslighet i vatten är att dispersionsinteraktionerna mellan bensen och vatten är betydligt svagare än mellan bensen och bensen. [HF-effekten beror främst på att hydrofoba molekyler inte kan delta i vattnets vätebindningsnätverk.]		F
(5) Ett kännetecken för hydrofoba effekter är att $\Delta_{\text{sol}} S^{\ominus} < 0$ vid rumstemperatur.	S	
(6) Antalet närmaste grannar i flytande vatten vid 0 °C är något större än antalet närmaste grannar i is vid samma temperatur. [Detta är orsaken till att densiteten ökar när is smälter.]	S	
(7) ΔC_p för solubilisering av hydrofob molekyl i vatten är ungefärlig proportionell mot molekylens mantelarea. [Eftersom HF-effekten beror på hur många vattenmolekyler den hydrofoba molekylen påverkar, dvs hur vatten som är placerade runt.]	S	
(8) Fria energin för att föra en jon (t.ex. Na ⁺) från vakuum till vatten är kraftigt negativ. [Born-energin för förflyttning av jon från $\epsilon_r = 1$ till $\epsilon_r = 80$.]	S	

10. I några fall har kommentarer lämnats inom parentes under respektive påstående.

Påstående	Sant	Falskt
(1) Kraften mellan två Na^+ -joner i vakuum blir dubbelt så stor om avståndet halveras. [Kraften går som $1/r^2$]		F
(2) I en Monte-Carlosimulering tillåts alla förflyttningar som innebär att energin sjunker. [Ja. Det är vid energiökningar som man med hjälp av Boltzmanns fördelningsslag beräknar sannolikheten att förflyttningen godkänns.]	S	
(3) Metropolis algoritim löser Newtons rörelselagar. [Metropolis algoritim används i MC för att avgöra om en förflyttning godkänns, enbart baserat på energiskillnaden. Se föregående påstående.]		F
(4) En karboxylsyra som är placerad på ytan av proteinet i uppgift 2 har lägre pKa-värde än om den var placerad i bulk. [Den negativa potentialen stabiliserar protonerade formen, dvs $-\text{COOH}$.]		F
(5) Om $\Delta^\ddagger S^\ominus < 0$ så vet man säkert att reaktionshastigheten ökar då temperaturen ökar. [Eftersom $\Delta^\ddagger G^\ominus > 0$ alltid (barriär) så kan $\Delta^\ddagger H^\ominus$ vara både positiv och negativ vid negativ aktiveringsentropi.]		F
(6) En viktig approximation i Bragg-Williams-modellen är att alla molekyler betraktas som perfekta dipoler. [Precis tvärtom. I BW-modellen antas alla interaktioner vara lika i alla riktningar (symmetriska), dvs det spelar ingen roll hur molekylerna är orienterade relativt varandra.]		F
(7) Koncentrationen Cl^- -joner i vatten nära en dielektrisk gränssyta mot en olja är lägre än i bulk. [Tänk: negativa spegelladdningar i oljefasen!]	S	
(8) I en molekylodynamiksimulering (MD) sker aldrig förflyttningar som leder till att systemets energi ökar. [I en MD simulering löses Newtons rörelselagar vilket mycket väl kan ge en ökad energi efter ett beräkningssteg.]		F