

## Tentamen i KFKF01 Molekylära drivkrafter 2: Växelverkan och dynamik, 2 juni 2020

Tillåtna hjälpmedel: Miniräknare (med tillhörande handbok), utdelat formelblad med tabellsamling samt *SI Chemical Data* och *Tabeller och Formler* 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. Denna uppgift består av 14 påståenden som besvaras med sant eller falskt i Canvas.

Du får lösa uppgiften när som helst under den ordinarie skrivningstiden men observera att du har 60 minuter på dig från och med att du öppnar uppgiften.

(12 p)

*Uppgifter 2-4 består av räkneuppgifter där alla studenter får olika siffror i Canvas. Du anger svaret direkt i Canvas men lämnar även in fullständig lösning på papper. Du får lösa uppgifterna när som helst under den ordinarie skrivningstiden. Du har ganska begränsad tid att ange svaret när du väl öppnat uppgiften.*

*Ställ därför gärna upp lösningen först så att du vet hur du löser den innan du öppnar uppgiften i Canvas för att få siffrorna.*

*Tack för att du försöker ange korrekt svar i Canvas. Det underlättar och snabbar upp rättningen av tentamen! Om du inte hinner skriva in svaret under den angivna tiden, glöm inte att kopiera de siffror du fick till din skriftliga lösning.*

2. Ett sfäriskt protein i vattenlösning har radien  $a$  Å och laddningstalet  $z$ . Du får ansätta att laddningen är jämnt fördelad i proteinet och att lösningens jonstyrka är försumbar.

Beräkna arbetet som krävs för att föra en sulfatjon från oändligt avstånd till avståndet  $r$  Å från proteinets yta vid 298 K.

Ange svaret i kJ/mol.

(6 p)

3. Beräkna aktivitetsfaktorn för en jon med laddningstalet  $z$  i en vattenlösning bestående av  $x$  mM NaCl och  $y$  mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vid 298 K.

Minsta jon-jonavstånd i DH-ekvationen är  $b$  Å.

(6 p)

4. Tänk dig att vill bidra till att lösa problemet med den ökande koldioxidhalten i atmosfären. Du har därför konstruerat en koldioxidfångare i form av en sfär med radien  $a$  m. Den består av ett material som absorberar koldioxid mycket effektivt. Tyvärr har du ännu inte lyckats lösa problemet med hur du ska "suga in" koldioxid till infångaren på ett energisnålt sätt. Därför är fluxet till infångaren endast diffusivt.

Beräkna hur mycket koldioxid din infångare fångar in per dygn vid 293 K. Ange absolutbeloppet av svaret i gram (alltså inte ett negativt tal).

Volymfraktionen koldioxid i luft är ca 416 ppm, dvs koncentrationen är ca 0.761 g/m<sup>3</sup>. Vid 293 K är diffusionskonstanten för CO<sub>2</sub> i luft 0.160 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>.

(6 p)

5. En oändligt lång rak ledare är placerad längs  $x$ -axeln. Den har laddningstätheten  $\lambda = -9.4 \cdot 10^{-10} \text{ C/m}$  (vilket ungefär motsvarar laddningstätheten i DNA). I systemet finns också en punktladdning med laddningen  $1e$  placerad i punkten  $(0, +20, 0) \text{ \AA}$ .

(a) Rita en bild som visar ledaren, punktladdningen och riktningen av det elektriska fältet i punkten  $\mathbf{P} = (+7, +20, 0) \text{ \AA}$ .

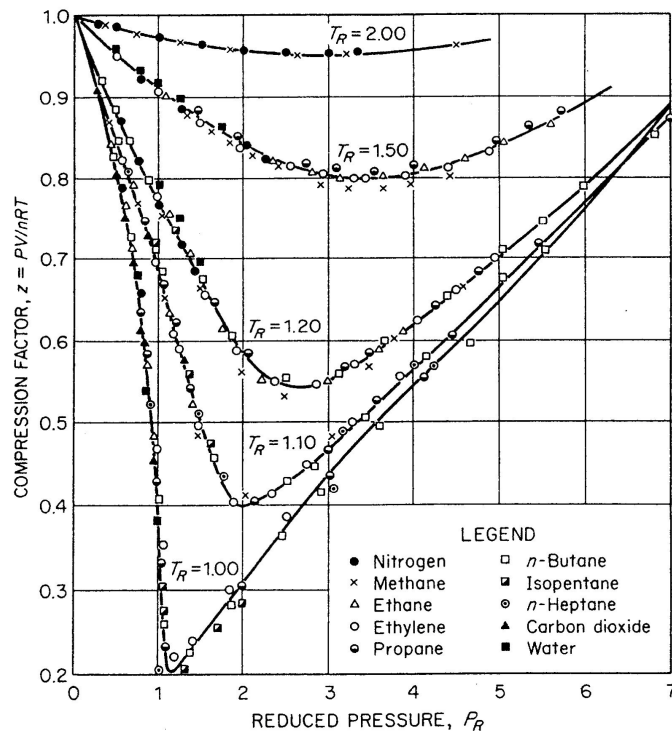
(b) Beräkna sedan det totala elektriska fältet i punkten  $\mathbf{P}$  om systemet är i vatten vid  $25^\circ\text{C}$ .

(6 p)

6. Använd figuren nedan samt lämpliga data från tabellsamlingen för att beräkna molära volymen (alltså  $V/n$ ) för metan vid trycket 161 bar och temperaturen 286 K.

För att få ett exempel på hur noggrann van der Waals gaslag är i detta område ska du även beräkna molära volymen med hjälp av den vid samma tryck och temperatur.

(6 p)



7. De termodynamiska parametrarna för överföring av hexan från rent hexan till vatten är  $\Delta H^\ominus = 0.0 \text{ kJ/mol}$  och  $\Delta S^\ominus = -109.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  vid 298 K. Vidare är  $\Delta C_p^\ominus = 440 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

(a) Beräkna  $T_S$  (dvs temperaturen där  $\Delta S^\ominus = 0$ ) från dessa data.

(b) Bestäm vid vilken temperatur lösligheten av hexan i vatten är minimal samt beräkna  $\Delta\mu^\ominus$  och lösligheten (som molbråk) vid denna temperatur.

(c) Om du ansätter att systemet beter sig regulärt, vilket värde har  $\chi_{\text{hexan:H}_2\text{O}}$  vid temperaturen för minimal löslighet?

(6 p)

8. De tre titrerbara grupperna i citronsyra har  $pK_{a1} = 2.92$ ,  $pK_{a2} = 4.28$  och  $pK_{a3} = 5.21$  vid  $25^\circ\text{C}$  vid låg jonstyrka. Detta gör att citronsyra är en effektiv buffert över ett ovanligt stort pH-område (ca pH 2 till ca pH 6).
- Teckna bindningspolynomet  $Q$  för binding av vätejoner till citratjonen  $A^{3-}$ . Beteckna citronsyra som  $AH_3$ . Beteckna vätecitrat- och divätecitratjonerna som  $AH_2^-$  och  $AH^-$ .
  - Vilket pH-värde behövs för att den genomsnittliga protoneringsgraden ska vara  $v_H = 2$ ?
  - Skulle förvänta dig att citronsyras  $pK_a$ -värden ökar eller minskar om du höjde lösningens jonstyrka genom att tillsätta ett neutralt salt, t.ex. NaCl? För poäng måste korrekt motivering ges.
9. Om ett protein har  $n$  bindningssäten där var och ett binder en ligand oberoende av varandra med den sätesspecifika bindningskonstanten  $K$ , så ges antalet bundna ligander per protein av

$$v = \frac{nK[L]}{1 + K[L]}$$

vilket härleds enkelt från antingen Langmuirisotermen eller ligandbindningspolynomformalismen (ni behöver inte göra det).

Vid ett experiment mättes antalet bundna lauratjoner till serumalbumin varvid följande data erhöles:

$[L] / \mu\text{M}$	$v$
6.4	4.5
9.0	5.1
13.7	6.0
24.5	6.8
61.4	8.1
290.8	9.3

Linjärisera ekvationen ovan på lämpligt sätt och bestäm både  $K$  och  $n$ .  $n$  måste förstås rapporteras som ett heltal.

Studera också din linjära regression och diskutera kort om antagandet om oberoende bindningssäten är riktigt eller ej.

(6 p)

(6 p)

## Lösningar Tentamen i KFKF01, 2 juni 2020

1. Svaren på denna uppgift lämnas inte ut men de 14 påståendena var
  - i Ett kännetecken för hydrofoba effekten är att  $\Delta_{\text{solv}}S^\ominus \approx 0$  vid rumstemperatur.
  - ii Om  $E_a < 0$  för en reaktion så minskar reaktionshastigheten med temperaturen.
  - iii För en regulär lösning som har  $\chi_{AB} > 0$  kan man alltid finna en temperatur under vilken ämnena A och B inte är fullständigt lösliga i varandra.
  - iv Flytande vatten har betydligt lägre kompressibilitet är flytande kolväten.
  - v  $\Delta\mu^\ominus$  för fördelning av en homolog kolväteserie mellan vatten och oktanol ändras linjärt med kolkedjelängden.
  - vi Integralen av den första toppen i  $g(r)$  för flytande vatten är något större än integralen av första toppen i  $g(r)$  för is.
  - vii En regulär lösning som har  $\chi_{AB} > 0$  kommer att uppvisa aktivitetsfaktorer  $\gamma$  som är större än ett för ett av ämnena men inte för det andra.
  - viii I en metadynamik-MD simulering spenderar simuleringen MER tid i de delar av energilandskapet med låg energi jämfört med en vanlig MD-simulering.
  - ix Metropolis algoritmen används för att integrera Newtons ekvationer i en molekylodynamiksimulering.
  - x En Monte Carlo-simulering lämpar sig väl för att bestämma diffusionskonstanten för ett ämne i lösning.
  - xi Huvudanledningen till att man har periodiska randvillkor i en simulering är att man inte ska behöva beräkna så många interaktioner för varje molekyl i systemet.
  - xii En natriumjon i vatten kommer att attraheras av gränssytan av ett kopparblock.
  - xiii Attraktionen mellan två metanmolekyler minskar med ungefär 98% om avståndet mellan dem dubblas.
  - xiv Lennard-Jonesparametrarna för Ar är  $\sigma_{\text{LJ}} = 3.41 \text{ \AA}$  och  $\epsilon_{\text{LJ}} = 994 \text{ J/mol}$ .  
Därför kommer energin att stiga om två Ar-atomer förs närmare varandra från avståndet  $3.41 \text{ \AA}$ .
2. Lösningen ges av Coulombs lag nedan, där avståndet  $(a + r)$  är avståndet från sulfatjonen till sfärens mitt:

$$w_{\text{qq}} = \frac{-2 \cdot z \cdot e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \cdot (a + r)}$$

Sedan får man inte glömma att multiplicera svaret med  $N_A/1000$  för att omvandla till kJ/mol.

Med exempelvis  $a = 8 \text{ \AA}$ ,  $z = -8$  och  $r = 6 \text{ \AA}$  fås  $w = 20.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

3. Jonstyrkan är

$$I = 0.5 (2x + 2y + y \cdot (-2)^2)$$

i mM. Därefter kan Debyelängden  $\lambda_D$  beräknas. Slutligen fås

$$\gamma = \exp\left(-K_{DH} \cdot \frac{z^2}{\lambda_D + b}\right)$$

Med exempelvis  $z = 2$ ,  $x = 13$  mM,  $y = 3$  mM och  $b = 3$  Å fås  $\lambda_D = 20.5$  Å och  $\gamma = 0.54$ .

4. Fluxet över sfärens rand är

$$J(a) = -\frac{Dc}{a}$$

så att flödet är

$$Q(a) = 4\pi a^2 \cdot J(a) = -4\pi Dca$$

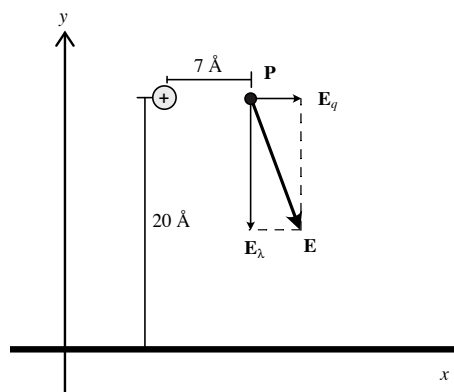
Insättning av siffror (t.ex. för  $a = 1.2$  m) ger  $Q = -1.84 \cdot 10^{-4}$  g/s, vilket motsvarar 15.9 gram per dygn.

5. Eftersom det är svårt att direkt se hur stora de elektriska fälten från ledaren och punktladdningen är relativt varandra behöver vi först räkna ut dem för att kunna lösa (a). Fältet från en oändligt lång linjeladdningstäthet  $\lambda$  är

$$E_\lambda = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_r\epsilon_0 r_\lambda}$$

där  $r_\lambda$  är avståndet från ledaren. Detta ger  $E_\lambda = -1.08 \cdot 10^8$  V/m. Fältet från punktladdningen beräknas med Coulombs lag till  $E_q = 3.74 \cdot 10^7$  V/m (avståndet mellan punkten och laddningen är förstas  $r_q = 7$  Å). Alltså är fältet från punktladdningen knappt 3 ggr mindre än fältet från linjeladdningen.

(a) Vi kan nu rita figuren nedan.



3 poäng gavs för en något så när korrekt figur (även 3 p för korrekta fältlinjer för den som valde det).

- (b) För att beräkna fältstyrkan  $\mathbf{E}$  använder vi vektoraddition. Riktningsektorerna för de två fältkomponenterna som verkar i punkten  $\mathbf{P}$  är  $\hat{\mathbf{r}}_\lambda = (0, -1, 0)$  som alltså är riktad mot ledaren (eftersom den är negativt laddad), och  $\hat{\mathbf{r}}_q = (1, 0, 0)$  som är riktad parallell med ledaren (se figuren ovan).

Totala fältet är därför

$$\mathbf{E} = |E_\lambda| \cdot (0, -1, 0) + |E_q| \cdot (1, 0, 0) = (3.74 \cdot 10^7, -1.08 \cdot 10^8, 0) \text{ V/m}$$

Detta svar räcker för full poäng (eftersom en vektor har både storlek och riktning).

Om man vill räkna ut storleken och riktningen separat, så går det förstås också bra. Storleken av fältet är  $E = \sqrt{\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}} = 1.14 \cdot 10^8 \text{ V/m}$  (vilket förstås också kan fås med Pythagoras stas) och dess riktning är  $\mathbf{E}/E = (0.329, -0.944, 0)$ . Riktningen skulle också kunna anges som en vinkel. T.ex. ges vinkeln mot  $y$ -axeln av  $\cos \theta = |E_\lambda|/|E|$ , så att  $\theta = 19^\circ$ .

1 poäng om man räknade ut bägge fältkomponenterna rätt och angav rätt enhet (V/m). För 3 p krävdes att man förstod att det är vektorer som adderas (dvs inga poäng för de som bara adderade fältstyrkorna, dvs  $E_\lambda + E_q$ ). Väldigt många ritade rätt bild där det tydligt syns att man måste göra en vektoraddition men lät ändå bli att göra en sådan, vilket kanske är lite underligt (?).

6. Kritiska temperaturen och trycket för metan är  $T_c = 190.6 \text{ K}$  och  $p_c = 4.60 \text{ MPa}$ . Alltså är den reducerade temperaturen  $T_R = 286/T_c = 1.50$  och  $p_R = p/p_c = 3.5$ . Därmed kan vi ur diagrammet utläsa att  $Z = pV/(nRT) = 0.8$ , så att

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{ZRT}{p} = 0.12 \text{ dm}^3/\text{mol}$$

vilket är mer än 200 gånger lägre än molära volymen vid normalt tryck och rumstemperatur.

Från de kritiska parametrarna beräknas konstanterna i van der Waals gaslag till  $a = 0.230 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$  och  $b = 4.31 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Därmed kan molära volymen beräknas till  $V_m = 0.11 \text{ dm}^3/\text{mol}$ .

De bägge värdena är alltså väldigt nära varandra, så van der Waals gaslag verkar fungera tämligen väl i detta område, dvs ett stycke över den kritiska punkten.

7. Först konstaterar vi att  $T_H$  är den temperatur där lösligheten är minimal och där  $\Delta H^\ominus = 0$ . Om man inte minns det kan man direkt konstatera sambandet med hjälp av van't Hoff's ekvation. Alltså är  $T_H = 298 \text{ K}$  enligt givna data och vi har redan löst halva (b)-uppgiften.

- (a) Från termodynamiken minns vi (eller så plockar vi rätt differential i formelsamlingen och integrerar) att

$$\Delta S^\ominus(T) = \Delta S^\ominus(T_S) + \Delta C_p^\ominus \ln \frac{T}{T_S}$$

Eftersom  $\Delta S^\ominus(T_S) = 0$  och  $\Delta S^\ominus(298) = -109.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  får vi  $T_S = 382 \text{ K} = 109 \text{ }^\circ\text{C}$ . Denna deluppgift går så klart också att lösa (vilket många gjorde) genom att sätta in de kända siffrorna i "hydrofoba effekt"-uttrycket för  $\Delta\mu^\ominus$  och lösa ut  $T_S$ .

- (b) Enligt data i uppgiften är temperaturen för den minimala lösligheten  $T_H = 298 \text{ K}$ . Där har vi

$$\Delta\mu^\ominus = 0 - T_H \Delta S^\ominus = 0 + 298 \cdot 109.1 = 32.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

så att lösligheten är  $x \approx K = \exp(-\Delta\mu^\ominus/(RT_H)) = 2.0 \cdot 10^{-6}$ .

- (c) I regulära lösningsmodellen är  $\chi = \Delta\mu^\ominus/(RT)$  vilket vid  $T = T_H$  ger  $\chi = 13.1$ .

8. Inom kemin har vi enats om att  $pX$  ska utläsas som  $-\log_{10}(X)$  så att  $K_{a1} = 10^{-2.92}$ ,  $K_{a2} = 10^{-4.28}$  och  $K_{a3} = 10^{-5.21}$  där jämviktskonstanterna är

$$K_{a1} = \frac{[\text{AH}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}_3]} \quad K_{a2} = \frac{[\text{AH}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{AH}_2^-]} \quad K_{a3} = \frac{[\text{A}^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{AH}^{2-}]}$$

Här hade väldigt många tyvärr gjort ett eller bägge av följande fel:

- rört ihop ordningen på  $pK_a$ -värdena (dvs tror att  $pK_{a1}$  gäller den sista jämvikten ovan och att  $pK_{a3}$  gäller den sista).
- tagit fel riktning på dissociationsjämvikterna, dvs tecknat t.ex.  $K_{a1} = [\text{AH}_3]/([\text{H}^+][\text{AH}_2^-])$  utan att samtidigt inse att  $K_{a1} = 10^{+2.92}$  då.

Bägge dessa fel är mycket allvarliga (de som gör sådant bör nog överväga att ordentligt repetera syra-/basjämvikter från kursen i allmän kemi eller sina gymnasiekunskaper).

- (a) Eftersom totalmänden citrat är  $[\text{A}^{3-}] + [\text{AH}^{2-}] + [\text{AH}_2^-] + [\text{AH}_3]$  är bindningspolynomet för bindning av  $\text{H}^+$  till citratjonen

$$Q = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

- (b)

$$v_H = 2 = \frac{[\text{H}^+]}{Q} \frac{dQ}{d[\text{H}^+]} = \frac{\frac{[\text{H}^+]}{K_{a3}} + \frac{2[\text{H}^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{3[\text{H}^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}}$$

Solver ger  $[\text{H}^+] = 0.26 \text{ mM}$  så att  $\text{pH} = 3.6$ .

- (c) De skenbara  $pK_a$ -värdena skulle minska (dvs de skenbara  $K_a$ -värdena skulle öka) eftersom aktivitetsfaktorerna för alla jonslag skulle bli lägre (dvs mer mindre än ett). Det betyder att alla jämvikter förskjuts åt det håll där man har mer och högre laddade joner, dvs täljarna i alla  $K_a$  ökar och nämnarna minskar. Vid högre jonstyrka behövs därför en högre fri vätejonkoncentration (lägre pH) för att få samma protoneringsgrad som vid en låg jonstyrka. Full poäng ges också för de studenter som säger att

de termodynamiska  $pK_a$ -värdena (dvs om  $K_a$  skrivs inklusive aktivitetsfaktorer) är konstanta. Svaret på denna fråga beror alltså helt på hur man tecknar  $K_a$ :

Om man tecknar

$$K_{a,app} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

så ökar alltså  $K_{a,app}$  medan om man tecknar den termodynamiskt korrekta  $K_a$

$$K_a = \frac{\gamma_H[H^+] \cdot \gamma_A[A^-]}{\gamma_{HA}[HA]} = \frac{\gamma_H\gamma_A}{\gamma_{HA}} \cdot \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

så är denna konstant eftersom den första faktorn (aktivitetsfaktorerna) minskar lika mycket som den andra faktorn (skenbara  $K_a$ ) ökar.

Motivering som visar insikt krävs för poäng i vilket fall som helst.

9. En klassisk linjärisering är att ta  $1/v$  (dubbelt reciprok plot eller "Lineaveaver-Burk"):

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{nK[L]} + \frac{1}{n}$$

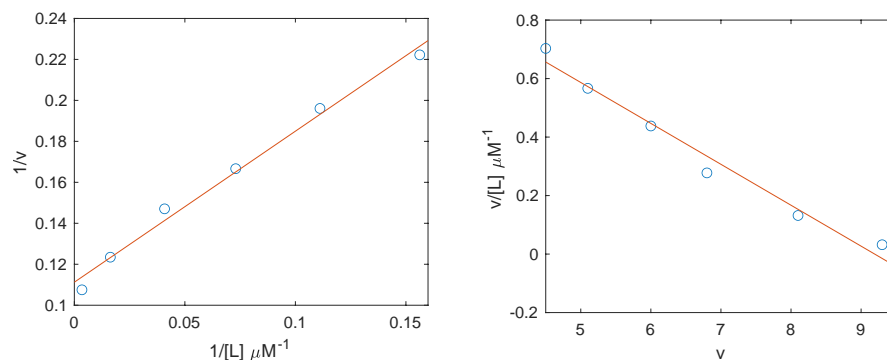
så att en plot av  $x = 1/v$  mot  $y = 1/[L]$  ger lutningen  $= 1/(nK)$  och interceptet  $= 1/n$ .

Ett annat klassiskt sätt (Scatchard plot, se boken s 568) är att förlänga både VL och HL med  $1 + K[L]$ , arrangera om och dividera med  $[L]$  vilket till sist ger

$$\frac{v}{[L]} = nK - vK$$

så att en plot av  $x = v$  mot  $y = v/[L]$  ger lutningen  $= -K$  och interceptet  $= nK$ .

Bägge dessa alternativ visas i figuren nedan:



Resultaten är sammanfattade i tabellen nedan:

passning	lutning	intercept	$K / \mu\text{M}^{-1}$	$n$
$x = 1/v, y = 1/[L]$	$0.737 \mu\text{M}$	$0.111$	$0.15$	$9.0$
$x = v, y = v/[L]$	$-0.140 \mu\text{M}^{-1}$	$1.29 \mu\text{M}^{-1}$	$0.14$	$9.2$



Notera att de bägge passningarna inte ger exakt lika värden. Det beror på att felen i data viktas olika i de två fallen. Men, serumalbumin verkar binda 9 eller 10 ligander.

I bägge passningarna ser man att punkterna inte ligger på en rät linje. Det synes finnas en kurvatur i de underliggande data. Detta beror sannolikt på att de olika bindningssätena inte har lika affinitet eller på att det finns någon form av allosteri. T.ex. kan det vara så att när väl en ligand bundit till ett bindningssäte så ökar (eller minskar) affiniteten till de andra bindningssätena.