

Tentamen i KFKF01 Molekylära drivkrafter 2: Växelverkan och dynamik, 31 maj 2022

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. Normalt krävs 40 poäng för betyget 4 och 50 poäng för betyget 5.

1. Avgör om vart och ett av följande 13 påståenden är sanna eller falska. (≤ 4 rätt ger 0 p, 5 rätt ger 5 p och därefter ges 1 p för varje ytterligare rätt men maxpoäng är 12)

sant	falskt	
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Rotationskorrelationstiden för flytande vatten är ca 2 ns vid rumstemperatur.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Den molära volymen för flytande vatten har ett minimum vid 4 °C.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Styrkan av en vätebindning i flytande vatten är ungefär 10 kJ/mol.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Medelinteraktionsenergin mellan två roterande dipoler med måttligt stora dipolmoment har ungefär samma avståndsberoende som London-dispersionen.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	En karboxylsyragrupp på ytan av ett protein får högre apparent pK_a ju mer positivt laddat proteinet är.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Aktivitetsfaktorn för en jon i en saltlösning är > 1 vid låga jonstyrkor.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Interaktionsenergin mellan två HCl-molekyler i gasfas blir ca 4 ggr så stor om avståndet halveras utan att deras inbördes orientering förändras.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I en molekylodynamiksimulering följer atomerna Newtons rörelseekvationer.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Det diffusions-orsakade fluxet genom ett membran är omvänt proportionellt mot membranets tjocklek.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Om en koldioxidmolekyl och en kvävgasmolekyl utsätts för samma elektriska fält så får kvävgasmolekylen ett högre inducerat dipolmoment än koldioxidmolekylen.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	En bra katalysator har en hög bindningskonstant till övergångstillståndet för reaktionen.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Ett viktigt antagande i regulära lösningsmodellen är att $w_{AB} = \frac{1}{2}(w_{AA} + w_{BB})$
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	För en regulär lösning som har $\chi = 3$ är det ena ämnet helt olösligt i det andra.

(12 p)

2. Antag att du låter all koldioxid strömma ur en gastub som rymmer 20 liter vid trycket 200 bar och temperaturen 298 K. Hur stor volym kommer den utströmmande gasen att uppta vid trycket 1.0 atm och 298 K?

Utför beräkningarna med van der Waals gasekvation.

(6 p)

3. Vid 25 °C är diffusionskoefficienten för ett visst protein i vatten $7.6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, och viskositeten för vatten är $8.9 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$.

(a) Uppskatta proteinets radie.

(b) Antag att vi placerar en sådan proteinmolekyl i mittpunkten M av en vattenfylld sfärisk cell med radien 0.57 mm. Hur lång tid tar det i genomsnitt för molekylen att nå cellens kant?

(c) Om vi istället placerar 1000 proteinmolekyler i punkten M vid tiden 0, och försummar den eventuella påverkan proteinmolekylerna har på varandra, beräkna den lokala koncentrationen av protein i punkten M efter en minut.

(6 p)

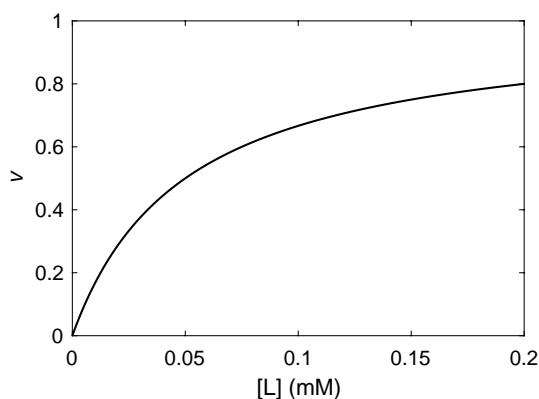
4. Termodynamiken för solvatisering av toluen i vatten kan beskrivas med följande karakteristiska konstanter: $T_h = 20.1 \text{ °C}$, $T_s = 88.9 \text{ °C}$ och $\Delta C_p = 363 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

(a) Beräkna den maximala lösligheten av toluen i vatten vid temperaturen 50 °C, uttryckt som molbråk.

(b) Om lösningen i (a) betraktas som en regulär lösning, beräkna utbytesparametern χ .

(6 p)

5. Nedanstående bild visar hur bindingsgraden v_L beror av fria ligandhalten $[L]$ för en inbindning till ett protein P med ett bindningsäte vid 37 °C.



(a) Teckna jämvikten och bindingskonstanten K_b samt uppskatta K_b och ΔG^\ominus för inbindningen.

(b) Totala proteinkoncentrationen c_p är 0.050 mM. Hur stor totalkoncentration ligand behövs för att nå bindingsgraden $v_L = 0.5$?

(6 p)

6. Hastighetskonstanten k för sönderfall av en viss molekyl bestämdes för olika temperaturer enligt följande:

$T / ^\circ\text{C}$	k / s^{-1}
10	0.071
30	0.54
50	3.6
70	17.3

- (a) Bestäm $\Delta^\ddagger H$ om den antas oberoende av temperaturen.
- (b) Bestäm k vid 58°C .
- (c) Teoretiskt uppskattades $\Delta^\ddagger S$ till $19 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Beräkna transmissionsfaktorn κ under antagandet att uppskattningen är korrekt. (6 p)
7. (a) Beräkna ändringen i fri energi då två laddningar $-e$ och $+e$ förs från avståndet 20 \AA till 4 \AA från varandra i vatten vid 25°C . Beräkna sedan motsvarande fria energiändring i etanol. Ge svaren i kJ mol^{-1} .
- (b) Värdena du får i (a) skulle kunna användas som uppskattning av ändringen i fri energi då de C- och N-terminala ändarna på en ordnad peptidkedja bildar en saltbrygga, i respektive lösningsmedel. I vilket av de två lösningsmedlen är det störst chans att finna saltbryggan bildad? (6 p)
8. En viss micell i vatten består av 85 dodecylsulfatjoner och har radien 20 \AA (dodecylsulfat är ett ytaktivt ämne vars huvudgrupp har laddningen $-1e$). Antag att lösningen, förutom surfaktanten, innehåller 50 mM NaCl . Temperaturen är 298 K .
- Du får ansätta att micellen kan betraktas som en sfär med homogen ytladdningstäthet samt försumma bidraget till jonstyrkan från surfaktanten och dess motjoner i beräkningarna.
- (a) Beräkna den elektriska potentialen vid sfärens yta.
- (b) Beräkna den fria energin för laddningsfördelningen.
- (c) I (b)-uppgiften bör du ha fått ett tydligt positivt värde. Hur kommer det sig att sådana miceller ändå kan existera? Alltså, vad kallas den effekt som ger störst negativt bidrag till den totala fria energin som håller ihop micellen? Ge även en kort förklaring till dess ursprung! (6 p)

9. Neopentan, $C(CH_3)_4$, är en ganska sfärisk molekyl som går att modellera med en enda Lennard–Jones-potential utgående från den centrala kolatomen (se tabellsamling för parametrar). Vid $25^\circ C$ och 1 atm är neopentan en gas, och vi använder en Monte Carlo-simulering för att bestämma radiella fördelningsfunktionen $g(r)$.
- (a) Rita en skiss för hur vi kan förvänta oss att $g(r)$ ser ut. Sätt ut en ungefärlig skala på x-axeln och markera åtminstone 0 och 1 på y-axeln (övriga värden behöver inte vara skalensliga).
 - (b) Beräkna interaktionsenergin mellan två neopentanmolekyler på avståndet 10 \AA och ange vilken fysikalisk typ av interaktion som dominerar på detta avstånd (repulsion, London-dispersion, induktion eller elektrostatisk interaktion).
 - (c) I ett Monte Carlo-steg prövas en förflyttning som ger $\Delta U = -2.0 \text{ kJ/mol}$, i ett annat steg prövas en förflyttning som ger $\Delta U = +3.5 \text{ kJ/mol}$ (där U är systemets potentiella energi). Vad är sannolikheten för att respektive förflyttning ska accepteras (ge två svar: ett för det ena steget och ett för det andra)?

(6 p)

Lösningar Tentamen i KFKF01, 31 maj 2022

Observera att i lösningarna nedan anges oftast energier i både J (per styck) och J mol^{-1} . Detta är förstås inget krav på tentan om vi inte uttryckligen bett om det. Här görs det mest av pedagogiska skäl.

- Vi diskuterar bara påståenden som väldigt många gjorde fel på:
 - Rotationskorrelationstiden för flytande vatten är i storleksordningen pikosekunder. Endast väldigt stora molekyler som proteiner diffunderar så långsamt att korrelationstiderna överstiger en nanosekund.
 - Styrkan av en vätebindning i flytande vatten brukar uppskattas till 20–25 kJ/mol. Det motsvarar en slags totalinteraktion med omgivningen uppdelad i parinteraktioner under antagandet att alla interaktioner är kortväga, ungefär som w_{AA} i gittermodellen, alltså vad man får om man dividerar ångbildningsentalpin med $z/2$ (där $z = 4$ för vatten). Dock har vi här godkänt båda svaren, eftersom vi insåg att i vattenkapitlet i boken nämns istället värdet 1.9 kcal/mol (d.v.s. 8 kJ/mol). Då handlar det om en uppskattning av enbart en (kortväga) vätebindning, alltså motsvarande att man låter molekylerna ligga kvar på sina positioner och ha kvar sina långväga interaktioner. Skillnaden är ganska subtil så det var en olämpligt vald fråga.
 - Medelinteraktionsenergin $\langle w_{\mu\mu} \rangle$ mellan två roterande dipoler är proportionell mot $1/r^6$ enligt formeln. Det är det vi menar med avståndsberoende. Detta kan då jämföras med London-dispersionen $\langle w_{\alpha\alpha} \rangle$.
 - Diffusions-orsakat flux genom membran: Oklart varför denna var så svår. Tanken var bara att man i formeln för diffusionsex-empet "gelens eller membranets permeabilitet" skulle titta efter hur fluxet J beror på tjockleken h .
 - För en regulär lösning som har $\chi = 3$ är ämnena inte blandbara i alla proportioner. Men det betyder inte att det ena ämnet är helt olösligt i det andra, tvärtom kan man ju lösa vardera ämnet upp till ett molbråk av 0.071 i det andra.
- Konstanterna i van der Waals gasekvation är $a = 0.3657 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ och $b = 4.2840 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Insättning av dessa värden och de som gavs i uppgiften i van der Waals gasekvation ger med Solver $n = 296 \text{ mol}$, vilket är långt ifrån värdet för ideal gas, $n_{id} = 161 \text{ mol}$, som man alltid bör räkna ut för att ha som startgissning och som jämförelse.
När gasen strömmat ut kan den däremot antas vara ideal, vilket ger $V = 7.23 \text{ m}^3$, eller återigen modelleras med van der Waals gasekvation, vilket ger $V = 7.20 \text{ m}^3$.

3. (a)

$$a = \frac{k_B T}{6\pi \eta D} = 32 \text{ \AA}$$

(b) I kompendiet förklaras att "förstapassagetiden" faktiskt är samma som roten ur medelkvadratförflyttningen. Därför kan vi helt enkelt sätta $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = 0.57 \text{ mm}$ och beräkna :

$$t = \frac{\langle r^2 \rangle}{6D} = 713 \text{ s} \approx 12 \text{ min}$$

(c) Lösningen till diffusionsekvationen för startvillkoret att N_0 partiklar placeras i en punkt, alltså en punktkälla, ges i formelsamlingen:

$$c(r, t) = \frac{N_0}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-r^2/(4Dt)}$$

där r är avståndet från punkten och t tiden som har gått. Insättning av $N_0 = 1000$, $r = 0$ och $t = 60 \text{ s}$ ger $c = 7.3 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$. Detta kan jämföras med medelkoncentrationen i cellen som är $c = 1.3 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-3}$. Efter en minut är det alltså fortfarande betydligt högre koncentration i mitten av cellen, vilket stämmer bra med resultatet i (b) att det tar ca 12 minuter för molekylerna att nå cellens kant. Långt innan dess blir dock ovanstående uttryck för $c(r, t)$ en dålig approximation eftersom det förutsätter obegränsad spridning.

Givetvis går det också bra att dividera med Avogadros tal för att få koncentrationen i mol/m³.

4. (a) Ekvationen som beskriver den hydrofoba effekten ger

$$\Delta\mu^\ominus = 363 \cdot \left((50 - 20.1) - 323.15 \cdot \ln \frac{323.15}{273.15 + 88.9} \right) = 24.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Maximala lösligheten kan sedan erhållas genom att ställa upp en fördelningsjämvikt mellan rent toluen och toluen i vatten, med jämviktskonstanten $x_{\text{TIV}}/x_{\text{TIT}} \approx K = \exp(-\Delta\mu^\ominus/RT) = 1.2 \cdot 10^{-4}$.

(b) Genom att använda ekvationerna för μ^\ominus för rätt standardtillstånd är, enligt BW-modellen, $\Delta\mu^\ominus = RT \chi_{\text{H}_2\text{O-toluen}}$. Alltså är $\chi_{\text{H}_2\text{O-toluen}} = 9.0$.

Det går också utmärkt att lösa ut $\chi_{\text{H}_2\text{O-toluen}}$ ur den ekvation som beskriver fasgränsen mellan två vätskor i BW-modellen.

5. (a) Jämvikten är $\text{P} + \text{L} \rightleftharpoons \text{PL}$ och jämviktskonstanten K_b ges av

$$K_b = \frac{[\text{PL}]}{[\text{P}][\text{L}]}$$

Vi ser att $K_b = 1/[\text{L}]$ då $[\text{P}] = [\text{PL}]$, d.v.s. då $v_L = 0.5$. Avläsning i diagrammet ger att $[\text{L}] = 0.05 \text{ mM}$ och alltså $K_b = 2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$. Slutligen

$$\Delta G_b^\ominus = -RT \ln K_b = -25.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(b) Vid samma punkt som användes i (a) är $[P] = [PL] = \frac{1}{2} \cdot c_p = 0.025 \text{ mM}$ och sålunda är $c_L = [L] + [PL] = 0.075 \text{ mM}$.

6. Insättning av $\Delta^\ddagger G = \Delta^\ddagger H - T\Delta^\ddagger S$ i Eyring-ekvationen, följt av division med T i båda leden och slutligen logaritmering, ger

$$\ln(k/T) = \left(\ln \frac{\kappa k_B}{h} + \frac{\Delta^\ddagger S}{R} \right) - \frac{\Delta^\ddagger H}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

som är på en lämplig form för att göra linjär anpassning. Närmare bestämt gäller att om man passar $\ln(k/T)$ mot $1/T$ så är $-\Delta^\ddagger H^\ominus/R$ lutningen, och det som står i parentesen är interceptet.

I detta fall blir (om SI-enheter används) lutningen -8627 K och interceptet 22.2 , varur vi kan beräkna $\Delta^\ddagger H^\ominus = 72 \text{ kJ mol}^{-1}$ och $\kappa = 0.02$.

Insättning av $T = 58 + 273.15 \text{ K}$ i anpassningsuttrycket ger $k = 6.8 \text{ s}^{-1}$.

Om man istället avsätter $\ln k$ mot $1/T$ fås $E_a = 74 \text{ kJ mol}^{-1}$, vilket kan ge nästan full poäng om man beskrivit skillnaden gentemot aktiveringsentalpin och påpekat att de är ungefär lika.

7. (a) Här gäller det att inse att ändringen i fri energi är samma sak som ändringen i den elektrostatiske interaktionsenergin, eftersom denna beskriver arbetet att föra ihop laddningarna från oändligt avstånd. (Använder man formeln för den elektrostatiske fria energin hos en samling punktladdningar blir det förstås också rätt). Sålunda gäller

$$\Delta G_{\text{el}} = N_A \cdot \frac{(-e) \cdot e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

där $r_1 = 20 \text{ \AA}$ och $r_2 = 4 \text{ \AA}$. Tabell ger $\epsilon_r^W = 78.5$ och $\epsilon_r^E = 24.3$ vid 25°C och därmed $\Delta G_{\text{el}}^W = -3.5 \text{ kJ/mol}$ och $\Delta G_{\text{el}}^E = -11.4 \text{ kJ/mol}$.

- (b) Låt K vara kvoten mellan koncentrationen protein med bildad saltbrygga respektive utan, och som vanligt $\Delta G^\ominus = -RT \ln K$. När en peptidkedja binder ihop ändarna kan det förstås finnas andra bidrag till ΔG , t.ex. från konformationsentropin, så låt oss ansätta $\Delta G^\ominus = \Delta G_{\text{el}} + \Delta G_{\text{annat}}^\ominus$. Om vi gör antagandet att $\Delta G_{\text{annat}}^\ominus$ är samma för de bägge lösningsmedlen kan vi dock dra slutsatsen att jämvikten är mer förskjuten åt bildad jonbrygga i fallet etanol eftersom $\Delta G_{\text{el}}^E < \Delta G_{\text{el}}^W$. Om man vill kan man räkna kvantitativt:

$$\frac{K^E}{K^W} = e^{-(\Delta G_{\text{el}}^E - \Delta G_{\text{el}}^W)/RT} = e^{-(\Delta G_{\text{el}}^E - \Delta G_{\text{el}}^W)/RT} = 24$$

8. (a) En dodecylsulfatjon ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$) har laddningen -1 . Totalladdningen är därför $-85e = -1.36 \cdot 10^{-17} \text{ C}$. Lösningens jonstyrka är 50 mM vilket ger $\lambda_D = 13,6 \text{ \AA}$. Sedan fås elektriska potentialen vid ytan genom lösningen till LPB för en sfärisk laddningsfördelning

$$\psi_a = \frac{q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \cdot a \cdot (1 + a/\lambda_D)} = -0.316 \text{ V}$$

- (b) I en micell placerar sig dodecylsulfatjonernas hydrofoba svansar in mot mitten medan de laddade huvudgrupperna placerar sig på ytan. Eftersom fria energin för att skapa en ytladdningstäthet är $\Delta G_{\text{el}} = \frac{1}{2} \int_{\text{yta}} \sigma \psi_s ds$ kan det elektrostatiske bidraget till den fria energin för micellbindning uppskattas till

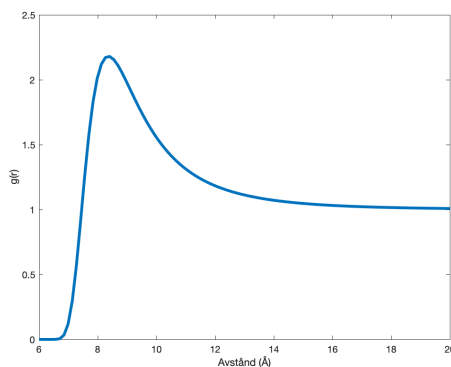
$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{el}} &= \frac{1}{2} \int_{\text{yta}} \psi_a \cdot \sigma ds \\ &= \frac{1}{2} \psi_a \cdot \sigma \cdot 4\pi a^2 = 2.15 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 1.3 \text{ MJ/mol} \end{aligned}$$

vilket alltså starkt missgynnar micellbildning.

- (c) Här behöver man förklara hur den hydrofoba interaktionen mellan de opolära svansarna ger ett starkt negativt bidrag till ΔG för micellbildningen.
9. (a) Eftersom det är en gas så finns inga packningseffekter, utan $g(r)$ avgörs direkt av interaktionspotentialen mellan två molekyler, närmare bestämt enligt Boltzmanns fördelningslag (där normaliseringsfaktorn råkar bli ett för att $g(r)$ ska gå mot 1 på långa avstånd):

$$g(r) = e^{-u_{\text{LJ}}(r)/RT} \quad \text{där} \quad u_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon_{\text{LJ}} \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r} \right)^6 \right]$$

Med värden ur tabellen, $\sigma_{\text{LJ}} = 7.45 \text{ \AA}$ och $\epsilon_{\text{LJ}} = 1.93 \text{ kJ mol}^{-1}$, ser den radiella fördelningsfunktionen ut så här:



där det ungefärliga utseendet kan förutsägas genom att toppen ska ligga vid $1.12 \cdot \sigma_{\text{LJ}} \approx \sigma_{\text{LJ}}$.

- (b) Insättning av $r = 10 \text{ \AA}$ i uttrycket ovan ger $u_{\text{LJ}}(r) = -1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. De interaktionerna som ingår i Lennard-Jones-potentialen är (kvantmekanisk) repulsion och London-dispersion. Eftersom $r \gg \sigma_{\text{LJ}}$ dominerar London-dispersionen så att kraften mellan molekylerna är attraktiv.
- (c) Enligt Metropolis algoritm ska en prövad förflyttning alltid accepteras när den potentiella energin för systemet minskar, alltså med 100% sannolikhet. I det andra fallet beräknas sannolikheten

som en Boltzmann-faktor, svarande på hur sannolik konfigurationen skulle vara under antagandet att den nuvarande konfigurationen skulle ha 100% sannolikhet:

$$p = e^{-\Delta U/RT} = 0.24$$

Det är alltså 24% chans att steget accepteras, trots att det innebär en ökning av energin.