

Tentamen i KFKF01 Molekylära drivkrafter 2: Växelverkan och dynamik, 30 maj 2023

Tillåtna hjälpmedel: Miniräknare (med tillhörande handbok), utdelat formelblad med tabellsamling samt *S/ 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 7 påståenden är sant eller falskt.

(≤ 2 rätt ger 0 p, 3 rätt ger 3 p och därefter ges 1 p för varje ytterligare rätt men maxpoäng är 6)

#	S	F	
(1)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Vatten har ett densitetsminimum vid $+4^\circ\text{C}$.
(2)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Lösligheten av metan i vatten uppvisar ett minimum vid någon temperatur.
(3)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Det inducerade dipolmomentet blir högre för HBr än för HCl om de utsätts för samma elektriska fält.
(4)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I den regulära lösningsmodellen antas molekylerna vara slumpmässigt fördelade över platserna.
(5)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Aktivitetsfaktorn för ett ämne löst i vatten är oberoende av vilket standardtillstånd vi använder.
(6)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Rent vatten kan sägas ha oändlig Debye-längd.
(7)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I en 0.1 M vattenlösning av NaCl runt en laddad sfär är den lokala jonkoncentrationen (natrium plus klorid) alltid 0.2 M.

(6 p)

2. För att studera etanol (Et) i vatten har du tillgång till tre beräkningar:

- MD: Molekyldynamik av en Et-molekyl omgiven av H_2O -molekyler.
- MC: Monte Carlo av en Et-molekyl omgiven av H_2O -molekyler.
- FEM: Finita elementmetoden för lösning av den tidsberoende diffusionsekvationen för etanol i vatten.

Från vilken eller vilka beräkningar kan du bestämma följande?

(varje saknat eller felaktigt kryss ger 1 p avdrag från maxpoängen 6 p)

MD	MC	FEM	
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Radiella fördelningsfunktionen $g(r)$ för vatten runt etanol
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Diffusionskoefficienten för etanol i vatten
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Fluxet av etanol i en viss punkt vid en viss tid
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Livslängden för en etanol-vatten vätebindning
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Vilken etanolkonformation som är stabilast i vatten

(6 p)

3. Nedanstående tabell visar roten ur medelkvadratiska förflyttningen för vattenmolekyler i en simulering av SPC-vatten vid 27 °C. Vid denna temperatur är viskositeten för vatten $\eta = 0.85$ cP.

Beräkna diffusionskoefficienten för vatten samt vattenmolekylens (hydrodynamiska) radie från dessa data.

(6 p)

t / ps	$\sqrt{\langle r^2 \rangle} / \text{nm}$
1.0	0.17
19	0.68
37	0.96
55	1.2
73	1.3
91	1.5

4. Vid temperaturen 25 °C är ångtrycket för rent vatten 3.17 kPa och för ren kloroform 26.2 kPa. I ett experiment där man löste små mängder av kloroform i 47.0 mol vatten, fann man att ångtrycket ökade med 420 Pa för varje millimol kloroform man adderade.

- (a) Beräkna utbytesparametern χ_{AB} vid 25 °C om vi beskriver lösningen med den regulära lösningsmodellen.
- (b) Bestäm i vilket temperaturområde vatten och kloroform skulle vara fullständigt blandbara om modellen gällde och ingen hänsyn tas till frysning eller förångning. OBS! Detta är hypotetiskt och stämmer inte alls med verkligheten.

(6 p)

5. För upplösningen av LiF(s) i vatten är $\Delta\mu^\ominus = 15.6$ kJ/mol vid 25 °C, där standardtillståndet är idealt utspädd lösning och koncentrationsmättet M. Beräkna lösligheten för LiF i vatten (uttryckt i M)

- (a) utan hänsyn till jon-jon-interaktioner.
- (b) med hänsyn till jon-jon-interaktioner.

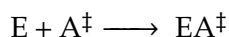
I b-uppgiften kan du anta att Debye-Hückel-approximationen gäller och att det minsta jon-jon-avståndet är 4 Å. Fluoridjonens protolys kan försummas.

Ledning: Använd gärna svaret i a) för att uppskatta svaret i b) och därefter avgöra om ytterligare iterationer behövs.

(6 p)

6. Tabellen nedan visar hastighetskonstanten för en okatalyserad isomeriseringsreaktion ($A \longrightarrow B$) vid två olika temperaturer, och för samma reaktion katalyserad av enzymet E vid dessa temperaturer.

- (a) Bestäm ΔH^\ddagger och ΔS^\ddagger för den okatalyserade reaktionen, under förutsättning att de är oberoende av temperaturen och att transmissionskoefficienten är 1.
- (b) Uppskatta ΔG^\ominus för inbindningen av enzymet till övergångstillståndet vid 25 °C, alltså för reaktionen



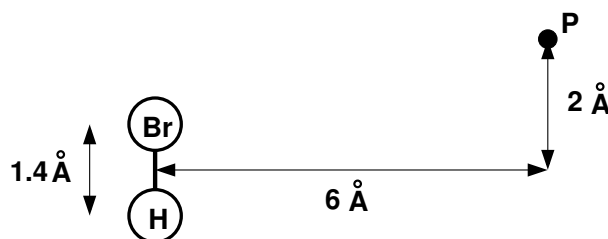
(6 p)

T (°C)	k_0 (s ⁻¹)	k_{cat} (M ⁻¹ s ⁻¹)
25	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$
50	$62.2 \cdot 10^{-5}$	$75.5 \cdot 10^{-3}$

7. Figuren nedan visar en vätebromidmolekyl (HBr) i vakuum och hur en tänkt punkt P är belägen i förhållande till molekylen.

- (a) Beräkna vad partialladdningarna ska vara på respektive atom för att molekylen ska få korrekt dipolmoment.
- (b) Beräkna den elektriska potentialen från molekylen i punkten P. Du kan antingen modellera molekylen som en punktdipol eller som två punktladdningar.

(6 p)



8. En ligand L binder till proteinet P med jämviktskonstanten K . Ytterligare en ligand kan sedan binda till komplexet PL med samma jämviktskonstant K och bilda PL_2 .

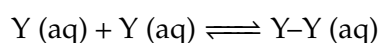
- (a) Teckna bindningspolynomet Q.
- (b) Bestäm K om du vet att exakt hälften av proteinmolekylerna binder minst en ligand när den fria ligandkoncentrationen $[L]$ är $3 \cdot 10^{-5}$ M.
- (c) Bestäm det genomsnittliga antalet ligander som är bundna till varje proteinmolekyl vid samma koncentration som i b-uppgiften.

(6 p)

9. Vid temperaturen 400 K har ett visst ämne ångtrycket 1.40 bar. Vätskans molära volym är 1.10 liter/mol och ångans molära volym är 20.2 liter/mol vid denna temperatur (när den står i jämvikt med vätskan). Vi betraktar ett slutet system innehållande 1.00 mol av ämnet, och varierar systemets volym.
- Skissa ett pV -diagram för ämnet vid 400 K, d.v.s. en graf över hur trycket i systemet beror på systemets volym, och märk ut ovanstående data i diagrammet. Grafen behöver inte omfatta fast form.
 - Beräkna kompressionsfaktorn Z för ångan vid 1.40 bar och 400 K, och resonera utifrån Z huruvida de repulsiva eller attraktiva interaktionerna mellan molekylerna dominerar vid detta tillstånd. (Definitionen av kompressionsfaktorn är $Z = \frac{pV}{nRT}$.)
 - Om vi justerar systemets volym till 7.5 liter och låter jämvikt inställa sig vid 400 K, hur stor substansmängd av ämnet befinner sig då i vätskefas respektive gasfas?

(6 p)

10. Låt oss definiera en enkel modell för den hydrofoba effekten vid 25 °C, där vi antar att varje vattenmolekyl som är i direkt kontakt med en opolär molekyl (Y) förlorar hälften av sina möjliga konfigurationer jämfört med vanliga vattenmolekyler i vatten, men där entalpin inte påverkas nämnvärt av molekylernas omgivning (d.v.s. $\Delta H = 0$ för alla processer vid 25 °C).
- Använd modellen för att uppskatta bidraget från den hydrofoba effekten till $\Delta_r G^\ominus$ för associationen av två Y-molekyler i vatten vid 25 °C, alltså



Beräkningar ger att den tillgängliga ytarean är 223 Å² för Y och 319 Å² för komplexet Y-Y. En vattenmolekyl antas uppta 9 Å².

- Om vi istället betraktar associationen i gasfas, vilken är då den dominerande typen av attraktiv interaktion mellan Y-molekylerna, och vilket är det typiska avståndsberoendet för denna interaktionstyp?

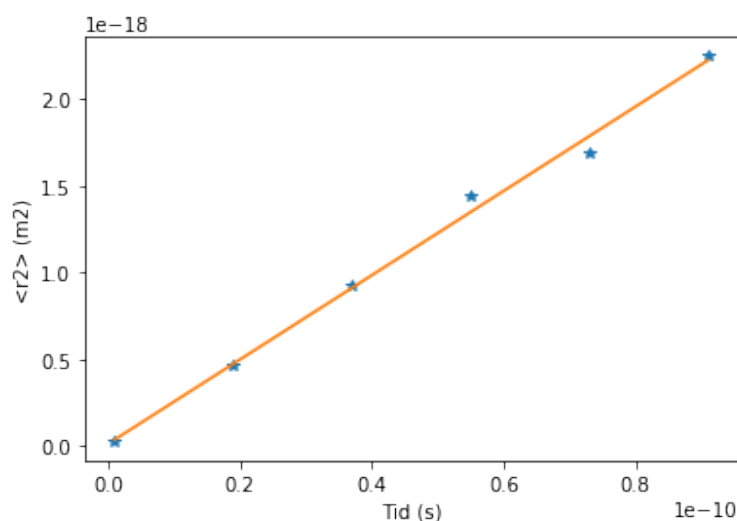
(6 p)

Lösningar Tentamen i KFKF01, 30 maj 2023

1. Se kursmaterialet.
2.
 - Radiella fördelningsfunktionen $g(r)$ för vatten runt etanol
Svar: MD och MC (FEM har inga molekyler)
 - Diffusionskoefficienten för etanol i vatten
Svar: MD (MC har ingen tid, FEM behöver diffusionskoefficienten som indata)
 - Fluxet av etanol i en viss punkt vid en viss tid
Svar: FEM (MD och MC hade bara en etanolmolekyl; den rör sig slumpmässigt och kan inte ge något flux)
 - Livslängden för en etanol-vatten vätebindning
Svar: MD (MC har ingen tid, FEM har inga molekyler)
 - Vilken etanolkonformation som är stabilast i vatten
Svar: MD och MC (FEM har inga molekyler)

Notera att den sista punkten även hade kunnat formuleras: "Vilken etanolkonformation förekommer störst del av tiden". Det hade fortfarande gått bra att avgöra med MC p.g.a. den s.k. ergodicitetsprincipen som säger att ensemblemedelvärdet (som man får i MC) är lika med tidsmedelvärdet (som man får i MD).

3. Här behöver man använda all data eftersom man vill undvika att lita för mycket på enstaka datapunkter. Enligt sambandet $\langle r^2 \rangle = 6Dt$ går D att bestämma med linjär regression om man avsätter $\langle r^2 \rangle$ mot tiden, som i grafen nedan. Resultatet blir att $D = 4.05 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Insättning i Stoke-Einsteins ekvation ger den hydrodynamiska radien $a = 0.64 \text{ \AA}$.



4. (a) När vi tillsätter små mängder av kloroform till rent vatten kommer partialtrycket för kloroform att öka enligt Henrys lag och partialtrycket för vatten att minska enligt Raoult's lag (eftersom lösningsmedlet följer Raoult's lag i en utspädd lösning). Det totala ångtrycket kommer därför att ändras med

$$\Delta p_{\text{tot}} = K_k^H \Delta x_k - p_w^* \Delta x_k$$

där den andra termen kan försummas eftersom den bara är 0.07 Pa (jämfört med totala effekten 420 Pa) för varje tillsats av 1 millimol ($\Delta x_k \approx 0.001/47$).

Insättning av värden ger $K_k^H = 1.97 \cdot 10^7$ Pa och regulära lösningsmodellen ger nu

$$\chi = \ln \frac{K_k^H}{p_k^*} = 6.6$$

Om man har Solver går det förstås lika bra att direkt lösa ekvationen för totaltrycket (för en *liten* tillsats, t.ex. 1 millimol) med avseende på χ :

$$p_{\text{tot}} = p_w^* + 420 \text{ Pa} = p_w^* \cdot (1 - x_k) \cdot e^{\chi x_k^2} + p_k^* \cdot x_k \cdot e^{\chi (1-x_k)^2}$$

- (b) Regulära lösningsmodellen antar att χ varierar med temperaturen enligt

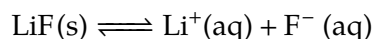
$$\chi = \frac{zw}{RT}$$

där z , w och R är konstanter. Sålunda kan vi beräkna den temperatur T_c där $\chi = 2$ enligt

$$T_c = 298 \cdot \frac{6.6}{2} = 987 \text{ K}$$

Vätskorna är fullständigt blandbara då $T > T_c$ (eftersom då $\chi < 2$), d.v.s. då temperaturen är högre än ~ 1000 K, vilket naturligtvis är helt irrelevant i verkligheten eftersom all lösning då har kokat bort för länge sedan.

5. Vi börjar alltid med att skriva upp reaktionsformeln:



där vi noterar att koncentrationen av vardera jonslaget måste vara lika stora eftersom inga andra ämnen finns i lösningen och fluoridjonnens protolys (syra-bas-jämvikt) försummas. Därefter kan vi teckna jämviktskonstanten:

$$K = \frac{a_{\text{Li}^+} \cdot a_{\text{F}^-}}{a_{\text{LiF}}} = \gamma_{\text{Li}^+} \frac{[\text{Li}^+]}{1 \text{ M}} \cdot \gamma_{\text{F}^-} \frac{[\text{F}^-]}{1 \text{ M}}$$

där vi utnyttjat att aktiviteten är 1 för det rena ämnet. Användning av $\Delta\mu^\ominus = -RT \ln K$ ger $K = 1.84 \cdot 10^{-3}$.

- (a) Notera att standardtillståndet för de lösta jonerna är idealt utspädd lösning. Om vi inte tar hänsyn till jon-jon-interaktioner har vi just idealt utspädd lösning vilket alltså innebär att vi sätter $\gamma_{Li^+} = \gamma_{F^-} = 1$. Vi får då:

$$[Li^+] = [F^-] = \sqrt{K} = 0.043 \text{ M}$$

- (b) Här beräknar vi aktivitetsfaktorerna med Debye-Hückelkvationen, men vi vet inte exakt vad jonstyrkan blir eftersom vi ännu inte beräknat lösligheten. Låt oss först anta att jonstyrkan är $I = 0.043 \text{ M}$ enligt svaret i a-uppgiften. Med $b = 4 \text{ \AA}$, $z_{Li^+} = 1$ och $z_{F^-} = -1$ får vi då

$$\gamma_{Li^+} = \gamma_{F^-} \approx 0.826$$

och sålunda

$$[Li^+] = [F^-] = \frac{\sqrt{K}}{\gamma_{Li^+}} \approx 0.052 \text{ M}$$

vilket är rimligt eftersom vi borde kunna lösa *mer* salt om vi tar hänsyn till att jonerna "skärmar" varandra. För att se om vårt antagande var rimligt behöver vi sätta in den noggrannare jonstyrkan $I = 0.052 \text{ M}$, och när vi gör beräkningen igen får vi koncentrationen 0.053 M , vilken inte ändras med ytterligare iteration.

6. (a) Eftersom vi ska bestämma ΔH^\ddagger och ΔS^\ddagger bör vi anta att kinetiken följer Eyrings ekvation. Vi skulle kunna göra linjär regression, men eftersom vi bara har två datapunkter är det ekvivalent med att lösa ekvationssystemet:

$$\ln \frac{2.8 \cdot 10^{-5}}{298} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot 298}$$

$$\ln \frac{62.2 \cdot 10^{-5}}{323} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot 323}$$

vilket ger

$$\Delta H^\ddagger = 97 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -7.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- (b) Enligt Paulings princip gäller

$$\overline{K}_B = \frac{k_{cat}}{k_0} = 226 \text{ M}^{-1} \text{ vid } 298 \text{ K}$$

där strecket signalerar att vi har tagit bort en frihetsgrad från tillståndssumman för både A^\ddagger och EA^\ddagger . Eftersom vi bara ska göra en uppskattning kan vi bortse från detta och helt enkelt beräkna

$$\Delta G^\ominus \approx -RT \ln \overline{K}_B = -13.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

7. (a) Ur tabellen hämtar vi dipolmomentet för HBr: $\mu = 0.80 \text{ D} = 2.7 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$. Eftersom Br är den mer elektronegativa atomen utgör Br den negativa änden av molekylens dipol. Partialladdningarna beräknas genom $q_{\text{H}} = \mu/l = 0.12 e$ och $q_{\text{Br}} = -0.12 e$, där vi använt $l = 1.4 \text{ \AA}$ från figuren.
- (b) Låt oss först betrakta molekylens dipol som en punktdipol, med dipolvektorn riktad rakt nedåt i figuren, d.v.s. i negativ y-riktning om vi inför det koordinatsystem vi är vana vid. Då är $\mathbf{r} = (6 \text{ \AA}, 2 \text{ \AA})$ och $r = 6.32 \text{ \AA}$, och vi kan antingen räkna ut att $\theta = 108^\circ$ eller direkt använda formeln med skalärprodukt:

$$\psi_{\mu}(P) = \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\epsilon_0 r^3} = \frac{(-2.7 \cdot 10^{-30}) \cdot 2 \cdot 10^{-10} + 0 \cdot 6 \cdot 10^{-10}}{4\pi\epsilon_0 r^3} = -0.0189 \text{ V}$$

Alternativt betraktar vi molekylens dipol som två punktladdningar och beräknar avstånden mellan laddningarna och punkten P med Pythagoras sats enligt figuren: $r_{\text{H}} = 6.58 \text{ \AA}$ och $r_{\text{Br}} = 6.14 \text{ \AA}$. Då får vi ungefär samma svar:

$$\psi_q(P) = \frac{q_{\text{H}}}{4\pi\epsilon_0 r_{\text{H}}} + \frac{q_{\text{Br}}}{4\pi\epsilon_0 r_{\text{Br}}} = -0.0186 \text{ V}$$

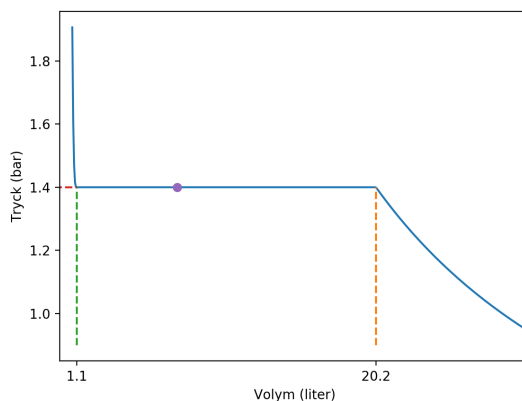
8. (a) $Q([L]) = 1 + K[L] + K^2[L]^2$
 (b)

$$\frac{1}{1 + K \cdot 3 \cdot 10^{-5} + K^2 \cdot (3 \cdot 10^{-5})^2} = 0.5 \quad \text{ger} \quad K = 2.06 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$$

(där vi använt att andelen med 0 ligander är ett minus andelen med minst en ligand bunden). Det finns förstås flera ekvivalenta sätt att skriva samma villkor, t.ex. $[PL] + [PL_2] = [P]$.

- (c)

$$v_L = \frac{K[L] + 2 \cdot K^2[L]^2}{Q} = 0.69$$



9. (a) Se figuren ovan.
 (b) $Z < 1$ betyder att attraktiva interaktioner dominerar.

$$Z = \frac{pV}{nRT} = 0.85$$

- (c) Totala molvolymen V_0 är markerad med en prick i diagrammet.
 Hävstångsregeln

$$n_l \cdot (V_0 - V_l) = n_g \cdot (V_g - V_0)$$

ger, tillsammans med villkoret $n_l + n_g = 1$ mol, att $n_l = 0.66$ mol och $n_g = 0.34$ mol.

En ekvivalent ekvation som många tänkte ut själva är:

$$n_l \cdot V_l + n_g \cdot V_g = (n_l + n_g) \cdot V_0$$

10. (a) Modellen är samma som används i Dill på sidan 632. Antalet mikrotillstånd ändras med en faktor $(1/2)^N$, där N är antalet vatten som rörelsebegränsas och ges av

$$N = \frac{\Delta A}{A_w}$$

där ΔA är ändringen i hydrofob ytarea och $A_w = 9 \text{ \AA}^2$ är arean som upptas av en vattenmolekyl. Tillsammans med den statistiska definitionen av entropi ger detta för en mol reaktion

$$\Delta S = \frac{\Delta A}{A_w} \cdot R \ln(1/2)$$

För den hydrofoba associationen i uppgiften gäller att $\Delta A = 319 - 2 \cdot 223 = -127 \text{ \AA}^2$ och sålunda får vi $\Delta S = 81 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ och $\Delta G = 0 - T\Delta S = -24 \text{ kJ mol}^{-1}$. Den här processen är alltså entropiskt gynnsam eftersom en del vattenmolekyler blir fria när de hydrofoba ytorna förs samman.

- (b) Den dominerande interaktionstypen är London-dispersion (även van der Waals-interaktioner godkänns) och den har ett avståndsberoende som är $1/r^6$.