

Tentamen i KFKF01 Molekylära drivkrafter 2: Växelverkan och dynamik, 28 maj 2024

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 11 påståenden är sant eller falskt.
(≤ 5 rätt ger 0 p, 6 rätt ger 6 p och därefter ges 1 p för varje ytterligare rätt men maxpoäng är 10)

#	S	F	
(1)	☐	☐	$g(r) \rightarrow 0$ då $r \rightarrow \infty$.
(2)	☐	☐	$g(r) \rightarrow 0$ då $r \rightarrow 0$ för vätskor.
(3)	☐	☐	För varmt vatten ökar viskositeten monotont med trycket.
(4)	☐	☐	$\Delta G^\ominus$ för överföring av en homolog serie alkoholer till vatten ökar ungefär linjärt med ökad kolkedjelängd.
(5)	☐	☐	pK_a -värdet för en $-\text{NH}_3^+$ -grupp på ytan av ett negativt laddat protein kan förväntas vara högre jämfört med om den hade suttit på ett oladdat protein.
(6)	☐	☐	Att säga att $\chi_{AB} = 0$ för en regulär lösning är ekvivalent med att säga att lösningen är ideal.
(7)	☐	☐	Arbetet som krävs för att föra två natriumjoner mot varandra i vattenlösning är mindre vid 25°C än vid 0°C .
(8)	☐	☐	Arbetet som krävs för att föra en natriumjon i vatten fram till en gränssyta mot oktanol är större än att föra den fram till en gränssyta mot heptan.
(9)	☐	☐	Aktivitetsfaktorerna för ämnena i en blandning som uppvisar en högkokande azeotrop (d.v.s. ett kokpunktsmaximum) är mindre än ett.
(10)	☐	☐	En Monte Carlo-simulering kan användas för att bestämma diffusionskonstanten för en ny läkemedelsmolekyl i vatten.
(11)	☐	☐	I en Monte Carlo-simulering är sannolikheten ca 50% att ett steg där energin minskar med $0.7k_B T$ accepteras.

(10 p)

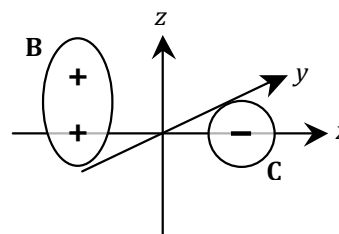
2. Utanför en tunn laddad platta i en vattenlösning med 10 mM NaCl och 20 mM Na_2SO_4 och 25°C var den elektriska potentialen 11 mV på avståndet $7.0 \text{ \AA}$ från plattan. Beräkna den elektriska potentialen och koncentrationen natriumjoner vid plattans yta.

(7 p)

3. Beräkna det elektriska arbetet för att föra laddningen C från oändligt avstånd till den position nära laddningsfördelning B som framgår av figuren. Hela systemet är i vakuum. Koordinaterna för de olika laddningarna är:

	q	(x, y, z)
B ₁	$+e$	$(-2, 0, 2) \text{ \AA}$
B ₂	$+e$	$(-2, 0, 0) \text{ \AA}$

	q	(x, y, z)
C	$-e$	$(2, 0, 0) \text{ \AA}$



(6 p)

4. Diffusionskonstanten för CO₂ i luft är 0.160 cm² s⁻¹ vid 20 °C.
- Hur lång sträcka hinner en genomsnittlig CO₂-molekyl i luft diffundera under en minut vid denna temperatur?
 - Genomsnittsfarten, eller mer exakt roten ur medelkvadratisk hastigheten $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$, för en CO₂-molekyl kan enkelt uppskattas från dess kinetiska energi, $3k_B T/2$. Hur lång sträcka skulle en koldioxidmolekyl hinna färdas rätlinjigt med denna fart under en minut vid 20 °C?
 - Förklara den stora skillnaden mellan svaren i (a) och (b).
5. Använd någon gaslag som är mer tillförlitlig än den ideala för att beräkna volymen som 1.00 kg superkritisk vattenånga upptar vid $T = 720 \text{ K}$ och 440 bar.
6. Buckminsterfullerenen (C₆₀) är en fotbollsformad molekyl med molmassan 720.7 g/mol. Lösligheten av C₆₀ i vatten är ca $1.3 \cdot 10^{-11} \text{ g/l}$ och i bensen ca 1.5 g/l vid 25 °C.

(6 p)

(6 p)

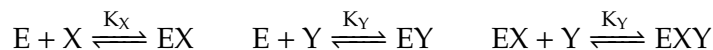
- Beräkna $\Delta\mu^\ominus$ vid 25 °C för fördelningsjämvikten med jämviktskonstanten

$$K = \frac{[\text{C}_{60}(\text{aq})]}{[\text{C}_{60}(\text{bensen})]}$$

- Antag att du har kommit på ett sätt att tillföra laddning till fullerenen (exempelvis genom att addera laddade sidogrunder). Hur stor laddning (positiv eller negativ) skulle behöva tillföras fullerenen för att den ska bli lika lös i vatten som i bensen vid 25 °C? Var noga med att förklara ditt resonemang. Du får ansätta att fullerenens radie är 1.01 nm samt att laddningen är "utsmetad" homogent i fullerenen.

(7 p)

7. Ett visst enzym är aktivt endast om en ligand X binder till ett säte (med bindningskonstanten K_X). Enzymet hämmas av en annan ligand Y som binder till ett andra säte (med bindningskonstanten K_Y) oberoende av X. Situationen kan alltså beskrivas med tre jämvikter



där alltså endast EX är aktiv.

Vid två bestämningar av aktiviteten befanns 60% av enzymet vara i sin aktiva form EX då $[X] = 4.5 \mu\text{M}$ och $[Y] = 0.0 \mu\text{M}$ men endast 20% då $[X] = 4.5 \mu\text{M}$ och $[Y] = 2.3 \mu\text{M}$.

Bestäm K_X och K_Y .

(6 p)

8. I en enkel molekylodynamiksimulering simulerades en blandning av gaserna argon och metan. I ett givet ögonblick befinner sig en argonatom på avståndet $4.1 \text{ \AA}$ från en metanmolekyl.

- Beräkna Lennard-Jones-energin mellan argonatomen och metanmolekylen.
- Beräkna kraften mellan de bägge. Är kraften attraktiv eller repulsiv?

Ledning: För den som eventuellt glömt bort gymnasiefysiken är $F = -du_{LJ}/dr$.

(6 p)

9. Nedastående tabell visar det totala ångtrycket av anilin (A) och fenol (F) över en blandning av dessa ämnen vid några molbråk anilin och temperaturen 350 K.

x_A	$p_{\text{tot}} / \text{Pa}$
0.000	1037
0.025	1027
0.050	1018
$\vdots$	
0.950	1101
0.975	1114
1.000	1128

- Utöka tabellen så den innehåller partialtrycken för anilin och fenol över varje lösning.
- Beräkna Henrys konstant för anilin i fenol (alltså inte för fenol i anilin) vid 350 K.
- Uppskatta vilket värde χ_{A-F} har vid 350 K om blandningen betraktas som regulär.

(6 p)

Lösningar Tentamen i KFKF01, 28 maj 2024

1. Se kursmaterialet.
2. Jonstyrkan är $I = 0.5 \cdot (10 \cdot 1^2 + 10 \cdot (-1)^2 + 2 \cdot 20 \cdot 1^2 + 20 \cdot (-2)^2) \text{ mM} = 70 \text{ mM}$ så att Debyelängden är $\lambda_D = 11.5 \text{ Å}$.
Eftersom $\psi(r) = 0.011 \text{ V}$ har vi att $\psi_0 = \psi(r) \cdot \exp(7.0/\lambda_D) = 0.020 \text{ V}$.
Natriumjonkoncentrationen vid ytan är därmed, enligt Nernsts ekvation, $[\text{Na}^+] = [\text{Na}^+]_\infty \cdot \exp(-F\psi_0/(R \cdot 298.15)) = 22.8 \text{ mM}$ med $[\text{Na}^+]_\infty = 50 \text{ mM}$.
3. Avståndsvektorn mellan B_1 och C är $\mathbf{r}_1 = [2 \ 0 \ 0] - [-2 \ 0 \ 2] = [4 \ 0 \ -2] \text{ Å}$ så att $r_1 = 4.47 \text{ Å}$. På samma sätt (eller genom att direkt titta i figuren), fås $r_2 = 4.0 \text{ Å}$.

Alltså är elektriska potentialen på C från laddningsfördelning B

$$\psi = \frac{+e}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = (3.22 + 3.60) \text{ V} = 6.82 \text{ V}$$

så att $w = -e\psi = -1.09 \cdot 10^{-18} \text{ J} = -658 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4. (a) $\langle r^2 \rangle = 6Dt = 57.6 \text{ cm}^2$ så att $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = 7.6 \text{ cm}$.
(b) Enligt uppgiften har vi fått reda på att kinetiska energin för en molekyl är

$$U_{\text{kin}} = \frac{3k_B T}{2}.$$

(Detta hade vi också kunnat erinra oss utan ledning från termodynamikkursen där vi lärde oss att translationsenergin för en ideal gas är $3k_B T/2$).

Från gymnasiet eller vår allmänt goda bildning minns vi dessutom att kinetiska energin även ges av

$$U_{\text{kin}} = \frac{m\langle v^2 \rangle}{2}.$$

Vi sätter dessa uttryck lika och med $m = 44.01 \cdot 10^{-3} / N_A = 7.31 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ fås $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3k_B T/m} = 408 \text{ m/s}$ så att sträckan är $s = vt = 24 \text{ km}$.

- (c) Förklaringen till den stora skillnaden mellan (a) och (b) är att diffusionen av en CO_2 -molekyl inte är en rätlinjig rörelse. Varje CO_2 -molekyl krockar hela tiden med andra gasmolekyler vilket gör att den medelkvadratiske förflyttningen blir mycket kort jämfört med vad den tillryggalagda sträckan hade blivit om rörelsen hade skett längs en rät linje.
5. För vatten ges blir a och b i van der Waals gaslag $a = 0.553 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ och $b = 3.04 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Sedan ger van der Waals gaslag att $V_m = 6.34 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ så att $V = 3.52 \text{ dm}^3$ för de 55.5 molerna gas.
När man ska ge startvärde för att räkna ut volymen är det alltid bra att utgå från volymen för ideal gas, som i detta fallet är $V_m = RT/p =$

$1.36 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, dvs mer än dubbelt så stor som molära volymen för van der Waalsgasen.

Ett ännu bättre värde på volymen fås om man använder Redlich-Kwongs gasekvation. Med den ekvationen fås $V_m = 6.09 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ så att $V = 3.38 \text{ dm}^3$.

Full poäng gavs förstås oavsett vilken av de bägge gaslagarna som användes.

6. (a) Enligt förutsättningen är lösligheterna $[C_{60}(\text{aq})] = 1.80 \cdot 10^{-14} \text{ M}$ och $[C_{60}(\text{b})] = 0.00208 \cdot 10^{-14} \text{ M}$ (dessa behöver egentligen inte räknas ut men man måste åtminstone motivera varför kvoten i gram/l blir densamma). Detta ger att $K = 8.67 \cdot 10^{-12}$ så att $\Delta\mu^\ominus = -RT \ln K = 63.1 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- (b) Enligt uppgiften söker vi $K = 1$ som, enligt $\Delta\mu^\ominus = -RT \ln K$, fås då $\Delta\mu^\ominus = 0$. Alltså behöver vi tillföra så mycket laddning att den elektrostatiska interaktionen $\Delta\mu_{\text{el}}^\ominus$ mellan laddning och lösningsmedel precis motverkar det stora positiva bidraget vi räknade ut i (a), så att totala $\Delta\mu^\ominus = 63.1 \text{ kJ mol}^{-1} + \Delta\mu_{\text{el}}^\ominus = 0$. Vi söker alltså det värde på z som enligt Bornekvationen ger

$$\Delta\mu_{\text{el}}^\ominus = \frac{N_A \cdot z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 \cdot a} \cdot \left(\frac{1}{78.5} - \frac{1}{2.3} \right) = -63.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

där vi direkt skrivit in de relativa permittiviteter för vatten och bensen vid den aktuella temperaturen.

Vi löser sedan ut $z = 1.47$ (så $q = 2.36 \cdot 10^{-19} \text{ C}$). Negativ laddning med samma storlek är förstås också rätt.

För de studenter som inte direkt ser att det blir som ovan följer här en utökad förklaring. Låt oss teckna jämviktskonstanten för upplösning av fulleren i bensen tillsammans med den tillhörande kemiska standardpotentialen:

$$K_{\text{solv,b}} = \frac{[C_{60}(\text{b})]}{a(\text{s})} = [C_{60}(\text{b})]$$

och $\Delta\mu_{\text{solv,b}}^\ominus = \mu^\ominus(\text{b}) - \mu^*(\text{s}) = -RT \ln K_{\text{solv,b}} \quad (1)$

På samma sätt blir för upplösning av fullerenen i vatten:

$$K_{\text{solv,aq}} = \frac{[C_{60}(\text{aq})]}{a(\text{s})} = [C_{60}(\text{aq})]$$

och $\Delta\mu_{\text{solv,aq}}^\ominus = \mu^\ominus(\text{aq}) - \mu^*(\text{s}) = -RT \ln K_{\text{solv,aq}} \quad (2)$

Här har vi nyttjat att aktiviteten för ett rent ämne är 1 per definition.

Observera att modifikationen skulle göra fulleren lika lös i vatten som i bensen, inte att lösligheten nödvändigtvis skulle öka eller minska i det ena eller andra lösningsmedlet (troligtvis kommer dock lösligheten att öka i bägge, men mest i vatten).

Skillnaden mellan kemiska standardpotentialen för upplösning i vatten och bensen är

$$\begin{aligned}\Delta\mu_{\text{solv,aq}}^{\ominus} - \Delta\mu_{\text{solv,b}}^{\ominus} &= (\mu^{\ominus}(\text{aq}) - \mu^*(\text{s})) - (\mu^{\ominus}(\text{b}) - \mu^*(\text{s})) \\ &= \mu^{\ominus}(\text{aq}) - \mu^{\ominus}(\text{b}) = \Delta\mu^{\ominus} \quad (3)\end{aligned}$$

därför att kemiska potentialen för fast fulleren $\mu^*(\text{s})$ ingår i $\Delta\mu_{\text{solv}}^{\ominus}$ för både bensen och vatten. Vi har nu visat att skillnaden mellan de kemiska standardpotentialerna för upplösning i vatten och bensen är lika med kemiska potentialen för fördelning av fullerenen mellan faserna. Det är detta som är förklaringen till att man kan göra som man gör i (a) och (b).

Man kan förstås också ta kvoten mellan de bägge jämviktskonstanterna för upplösning

$$\frac{K_{\text{solv,aq}}}{K_{\text{solv,b}}} = \frac{[\text{C}_{60}(\text{aq})]}{[\text{C}_{60}(\text{b})]} = K$$

för att inse samma sak. Om vi modifierar fullerenen så att K ökar (genom att minska $\Delta\mu^{\ominus}$ till exempelvis 0) kommer lösligheten i vatten att öka mer än lösligheten i bensen.

7. Totala enzymkoncentrationen är

$$c_E = [\text{E}] + [\text{EX}] + [\text{EY}] + [\text{EXY}]$$

De tre jämvikterna är

$$K_X = \frac{[\text{EX}]}{[\text{E}][\text{X}]} \quad K_Y = \frac{[\text{EY}]}{[\text{E}][\text{Y}]} \quad K_{XY} = \frac{[\text{EXY}]}{[\text{EX}][\text{Y}]}$$

Insättning av dessa i c_E ovan ger att bindningspolynomet är

$$Q = 1 + K_X[\text{X}] + K_Y[\text{Y}] + K_X K_Y [\text{X}][\text{Y}]$$

Enligt uppgiften har vi att

$$\frac{K_X[\text{X}]}{Q} = 0.6$$

då $[\text{X}] = 4.5 \mu\text{M}$ och $[\text{Y}] = 0.0 \mu\text{M}$ vilket med hjälp av Solver ger $K_X = 3.3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$. (Tänk på att $Q = 1 + K_X[\text{X}]$ då $[\text{Y}] = 0$.)

Nu känner vi K_X och kan därför använda att vi dessutom fick reda på att

$$\frac{K_X[\text{X}]}{Q} = 0.2$$

då $[\text{X}] = 4.5 \mu\text{M}$ och $[\text{Y}] = 2.3 \mu\text{M}$ vilket ger $K_Y = 8.7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$.

8. (a) Vi slår upp Lennard-Jonesparametrarna för argon och metan i tabellen och beräknar de korrekta medelvärdena av dem (som behövs när interaktionen mellan en argon och en metan skall beräknas):

$$\varepsilon_{\text{LJ}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{LJ,Ar}} \varepsilon_{\text{LJ,CH}_4}} = 1.84 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

och

$$\sigma_{\text{LJ}} = 0.5(\sigma_{\text{LJ,Ar}} + \sigma_{\text{LJ,CH}_4}) = 3.62 \text{ Å}$$

Därefter ger Lennard-Jonespotentialen $u_{\text{LJ}} = -1.83 \cdot 10^{-21} \text{ J}$.

(b) Först deriverar vi u_{LJ} för att få kraften

$$F_{LJ} = -\frac{du_{LJ}}{dr} = -4 \cdot \epsilon_{LJ} \left(-12 \cdot \frac{\sigma_{LJ}^{12}}{r^{13}} + 6 \cdot \frac{\sigma_{LJ}^6}{r^7} \right)$$

Sedan kan kraften beräknas till $F_{LJ} = -3.05 \cdot 10^{-12} \text{ N}$ och vi ser att den har negativt tecken och därmed är attraktiv. Kraften är attraktiv eftersom $r > 1.12\sigma_{LJ}$, där u_{LJ} har sitt minimum.

9. För att lösa denna uppgift behöver man både Raoults och Henrys lagar och förstå hur de används.

(a) Här är det lättast att utgå från Raoults lag. Den ger ju ångtrycket av det ämne som är nästan rent och sedan kan ångtrycket av det andra ämnet beräknas genom subtraktion från totaltrycket (ty $p_{\text{tot}} = p_A + p_F$).

För att använda Raoults lag behöver vi först identifiera ångtrycken över de rena vätskorna anilin och fenol. Enligt tabellen är dessa $p_A^* = 1128 \text{ Pa}$ och $p_F^* = 1037 \text{ Pa}$. Nu kan partialtrycken för fenol beräknas vid de låga koncentrationerna anilin (eftersom fenol är nästan ren där) och för anilin vid de höga koncentrationerna anilin. Exempelvis:

- Vid $x_A = 0.025$ ger Raoults lag $p_F = (1 - 0.025) \cdot 1037 = 1011 \text{ Pa}$ och därmed är $p_A = 1027 - 1011 = 16 \text{ Pa}$.
- Vid $x_A = 0.975$ ger Raoults lag $p_A = 0.975 \cdot 1128 = 1100 \text{ Pa}$ och därmed är $p_A = 1114 - 1100 = 14 \text{ Pa}$.

Så kan vi färdigställa tabellen:

x_A	$p_{\text{tot}} / \text{Pa}$	p_A / Pa	p_F / Pa
0.000	1037	0	1037
0.025	1027	16	1011
0.050	1018	33	985
$\vdots$			
0.950	1101	1072	29
0.975	1114	1100	14
1.000	1128	1128	0

(b) Denna deluppgift går att lösa även om man inte löst (a).

Metod om man löst (a): Eftersom vi nu bestämt ångtrycket av anilin när det är löst i fenol kan vi direkt använda Henrys lag, $p_A = x_A k_H$. Vi kan exempelvis beräkna två värden på k_H och sedan ta medelvärde. Vi får

$$k_H = 0.5 \left(\frac{16}{0.025} + \frac{33}{0.050} \right) = 0.5(637 + 657) = 647 \text{ Pa}$$

Metod om man inte löst (a): Här behöver man inse att man kan skriva totaltrycket vid låga halter anilin som

$$p_{\text{tot}} = p_A + p_F = x_A k_H + (1 - x_A) p_F^*$$

där första termen ges av Henrys lag (för anilin i fenol) och den andra av Raoult's lag (för fenol i nästan ren fenol). Detta kan vi skriva om som

$$p_{\text{tot}} = (k_H - p_F^*)x_A + p_F^*$$

Om man plottar de tre första totaltrycken i tabellen mot molbråket anilin x_A ska man alltså få en rät linje där lutningen är $(k_H - p_F^*)$ och interceptet är p_F^* , där det värdet sannolikt är en bättre uppskattning av p_F^* än att läsa av det i tabellen. Vi gör den linjära regressionen och får lutningen $= (k_H - p_F^*) = -380 \text{ Pa}$ och interceptet $p_F^* = 1037$ så att

$$k_H = -380 + 1037 = 657 \text{ Pa}$$

(c) I regulära lösningsmodellen är $k_H = p_A^* e^\chi$. Alltså får vi

$$\chi = \ln \frac{k_H}{p_A^*} = -0.55$$

om vi använder värdet på k_H som vi fick med linjär regression. Om vi använder det andra värdet fås $\chi = -0.56$.

Observera att det finns flera sätt att lösa (a) och (b) på. Men man kan i princip även starta med att först lösa (c) och sedan beräkna (a) och (b). Det är egentligen, rent filosofiskt lite bakvänt eftersom det förutsätter att lösningen är regulär å ena sidan men å andra sidan kommer man att få rätt eftersom även den varianten innehåller endast en beräknad parameter. De studenter som gjort så kommer att få nära full poäng eller möjligen full poäng.

Däremot bör man alltid använda alla data man kan för att få en så god bestämning som möjligt, men eftersom uppgiften är så omfattande som den är kommer vi inte att ge poängavdrag för dem som endast använt en datapunkt för att beräkna exempelvis k_H .