

1.

a) Vi får enligt uppgift använda oss av:

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right) \quad \text{där } L_1=L_2=L_3= 1 \cdot 10^{-9} \text{ m;}$$

m i detta fall är $m_e=9.11 \cdot 10^{-31}$ kg. Vi ska beräkna λ för övergången från 1:a till 3:dje energinivån. Första energinivån har $n_1=n_2=n_3=1$ och tredje har $n_1=n_2=2, n_3=1$.

Energiskillnaden blir:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} \left((n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)_{\text{nivå tre}} - (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)_{\text{nivå ett}} \right) = \frac{hc}{\lambda}$$

Från detta löses λ ut till att vara 550 nm (mitt i det synliga området)

b) Från formelsamlingen vet vi att

$$q = \sum_{\text{states}} e^{-\beta \epsilon_i} = \sum_{\text{levels}} g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad \text{energierna i uttrycket ges av ekv i 1a.}$$

De fem energinivåer som gäller är de som har kvantuppsättningarna: (111); [(211), (121), (112)]; [(221), (212), (122)]. Alltså degenarationsgraderna, g_i , är $g_1=1$; $g_2=3$; $g_3=3$.

T=298K

Beräkning ger bidraget från nivå 1: 7.67888E-20

Beräkning ger bidraget från nivå 2: 2.25592E-38

Beräkning ger bidraget från nivå 3: 1.73229E-57

$q = 7.68E-20$ och andelen i tillstånd 2 blir $p_2 = 2.25592E-38/q = 3E-19$ (alltså mkt mkt låg andel)

T=5000K

Beräkning ger bidraget från nivå 1: 0.07257

Beräkning ger bidraget från nivå 2: 0.01603

Beräkning ger bidraget från nivå 3: 0.00116

$q = 0.09$ och andelen i tillstånd 2 blir $p_2 = 0.01603/0.09 = 0.178$ (alltså nästan 20%)

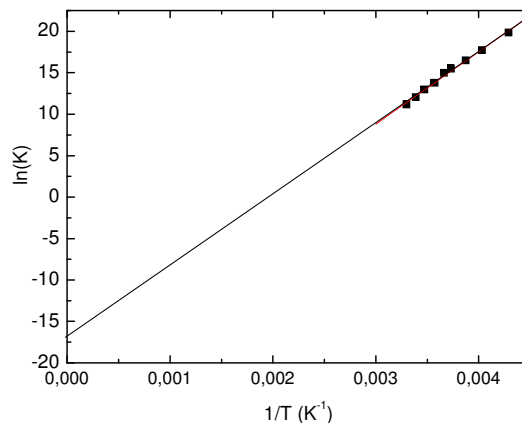
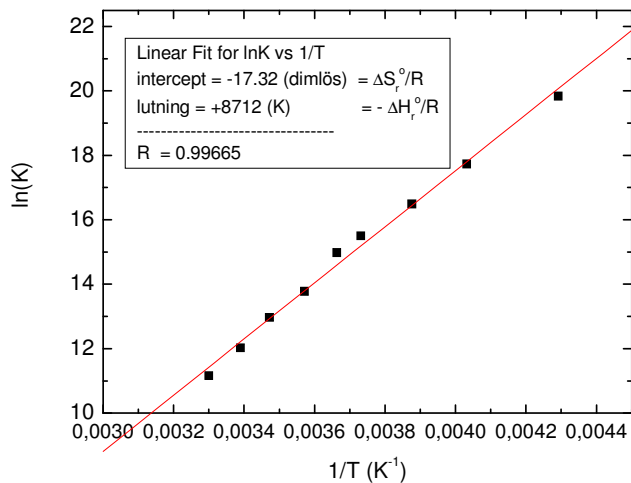
Detta visar att det krävs mkt höga temperaturer för att få signifikant population i första exciterade tillståndet och att detta tillstånd knappt bidrar alls vid rumstemperatur.

2.

Från $\ln K = (\text{FS}) = -\Delta G_r^\circ/RT = -\Delta H_r^\circ/RT + \Delta S_r^\circ/R$ så följer det att om ΔH_r° och ΔS_r° är oberoende av temperaturen så skall en (van't Hoff-) plot av $\ln K$ mot $1/T$ vara linjär med lutningen $-\Delta H_r^\circ/R$ och med intercept vid $1/T = 0$ som är ges av $\Delta S_r^\circ/R$. Bifogad figur visar att en sådan plot är hyfsat linjär, och att den ger

interceptet = -17.32, dvs $\Delta S_r^\circ = -17.32R = -143 \text{ J/K/mol}$ ($\Delta S_r^\circ < 0$ rimligt för dimerisering)

lutningen = 8712 K, dvs $\Delta H_r^\circ = -8712K \cdot R = -72.4 \text{ kJ/mol}$



b)

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(A_2) - 2\Delta H_f^\circ(A)$$

dvs

$$\Delta H_f^\circ(A_2) = \Delta H_r^\circ + 2\Delta H_f^\circ(A) =$$

$$= -72400 + 2 \cdot 101800 = 131200 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S_r^\circ = S_m^\circ(A_2) - 2S_m^\circ(A)$$

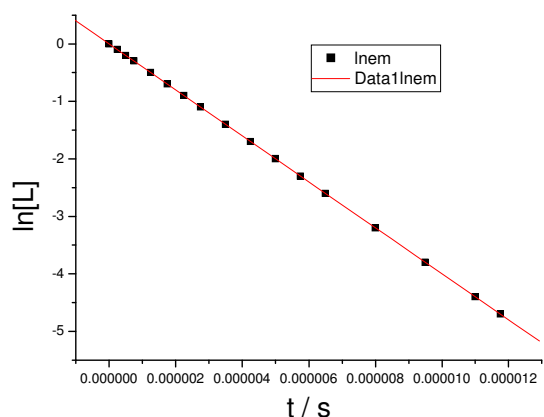
dvs

$$S_m^\circ(A_2) = \Delta S_r^\circ + 2S_m^\circ(A) =$$

$$= -143 + 2 \cdot 226.6 = +310 \text{ J/K/mol}$$

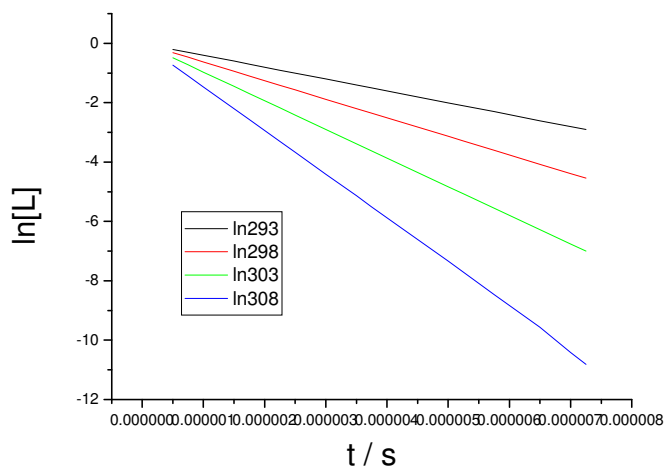
3.

a) Provar om första ordningens uttryck fungerar. Första ordningen innebär att man ska använda $\ln[L] = \ln[L]_0 - kt$. Alltså bör man plotta $\ln[L] = \{L \text{ beskrivs av emissionen}\}$ mot t . Då fås följande graf:



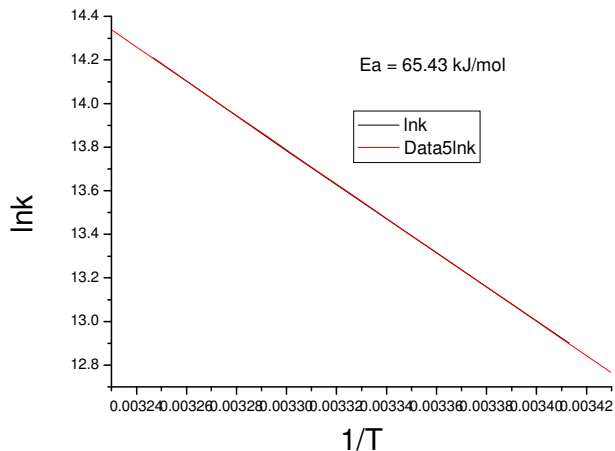
Eftersom grafen blir linjär kan vi dra slutsatsen att det är första ordningens reaktion och från den löses k från lutningen; $k=4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. (kan även lösas m.h.a. halveringstider)

b) Man kan här göra på samma sätt som i 3a och plotta vid de fyra temperaturerna (behöver inte använda alla data i tabellerna för att lösa detta men gör det här). Då fås följande graf:



Ur dessa grafer kan k beräknas. Man får då att $k(293\text{K})=4.01 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$; $k(298\text{K})=6.27 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$; $k(303\text{K})=9.66 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$; $k(308\text{K})=1.48 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$;

Vidare vet vi att $k = Ae^{-E_a/RT}$ eller $\ln k = \ln A - E_a/RT$; därför plottar vi nu $\ln k$ mot $1/T$ för att få lutningen som är $-E_a/R$:



Lutningen blir $-E_a/R = -7870$ dvs $E_a = 65.4$ kJ/mol.

c) E_a minskar. Jämvikten förändras ej.

4.

a) Läkemedelsmolekylen bör vara positivt laddad i ena ändan (jon-joninteraktion). I andra ändan bör den ha en grupp som kan vätebinda alternativt en dipol som kan växelverka med dipolen i karbonylgruppen (dipol-dipolväxelverkan) och en annan opolär del som kan växelverka med kolvätekedjan (inducerad dipol-inducerad dipol). Dessa interaktioner är här rangordnade i hur deras storlekar är (jon-jon starkast). Dessutom nämns att läkemedelsmolekylen är hydrofob. Därför finns med största sannolikhet ett entropibidrag vid bindningen. Detta kan vara stort; säkert i samma storleksordning som jon-jon eller dipol-dipol.

b) Reaktionen som sker är $P + L \leftrightarrow PL$. Vi vet att $[L]_0 = 5 \cdot 10^{-9}$ M och $[P]_0 = 1 \cdot 10^{-9}$ M. Det innebär att $[P] = [P]_0 - [PL] = 1 \cdot 10^{-9} - [PL]$ och att $[L] = 5 \cdot 10^{-9} - [PL]$. Vidare är $K = [PL]/([P][L])$. Lösning av detta ger en andragradsekvation med följande utseende:

$$[PL]^2 - (6 \cdot 10^{-9} + 1/K)[PL] + 5 \cdot 10^{-18} = 0$$

lösning av denna med $K = 2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}$ ger (om orimlig rot ignoreras) $[PL] = 9.88 \cdot 10^{-10}$ M. Innebär att nästan 99% av proteinet har molekylen bunden till sig. Vid $K = 2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}$ fås på samma sätt endast 9% dvs en mkt stor del av det sjukdomsalstrande proteinet är fortfarande verksamt; inte bra för ett läkemedel.

c) Här får vi användning för en tillståndssumma över två tillstånd och där vi sätter $E_0 = 0$ och $E_1 = 5.93 \cdot 10^{-21}$ J. (Även okej lösa om man ansätter att $\Delta_r G^\circ$ är $N_A \cdot E_1$ och lösa $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$)

$$q = e^{-0/kT} + e^{-(5.93 \cdot 10^{-21}/kT)} = 1 + 0.25 = 1.25;$$

$$p_0 = 1/q = 1/1.25 = 4/5; p_1 = 1 - p_0 = 0.2.$$