

Skrivning i termodynamik, jämvikt och biokemi, KOO081, KOO041, 2007-12-17 08.45-12.45

Hjälpmedel: bifogade konstanter, formler och omräkningsfaktorer, atomvikter samt egen miniräknare. För godkänt krävs minst 15 poäng per del, För VG krävs 25 poäng. Alla lösningar skall motiveras. För flervalfrågorna gäller att alla korrekta alternativ måste vara identifierade och inga felaktiga alternativ valda, då får du 5 poäng, annars 0 poäng.

På termo och jämviktsdelen ger G en bonuspoäng och VG två bonuspoäng. På biodelen ger VG en bonuspoäng. Ett nytt försök anordnas i läsperiod 3 läsvecka 1. Bara den del som man missar måste man skriva om. Denna skrivning ger bara G och inga bonuspoäng.

Nästa sida lämnas in ifylld, markera flervalfrågor med tydligt ring runt korrekta alternativ, fullständiga lösningar på del 1 bifogas.

Del 1 Termodynamik och jämvikt

1. Förorenad nickelmetall kan renas en två-steps process. I steg 1 får Ni(s) reagera med kolmonoxid till Ni(CO)₄(g). Gasen samlas upp och i steg 2 återfås metalliskt nickel genom att vända på reaktionen med hjälp av att ändra temperaturen.

a) Beräkna vid vilka temperaturer som respektive steg är spontana reaktioner vid standardtillstånd. (Ange de antagande du gör!) (6p)

Steg 1 utförs ofta vid partialtryck som är högre än standardtryck.

b) Beräkna ΔG_r för steg 1 vid 100°C om $p[\text{Ni}(\text{CO})_4] = 15.7 \text{ atm}^1$ och $p[\text{CO}] = 3 \text{ atm}$. (4p)

Termodynamiska data vid 298 K

	Ni(s)	CO(g)	Ni(CO) ₄ (g)
ΔH_f° (kJ/mol)	0	- 110.52	- 602.9
S_m° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	29.87	197.56	410.6

2. En svag organisk syra, (HA, pK_a=4) har potentiellt miljöstörande egenskaper.

a. Beräkna pH i en vattenlösning med totalhalten HA = 0.05 mol/liter. (4p)

b. Anjonen till HA bildar ett svårslösligt salt med Pb²⁺; PbA₂, med $K_{sp} = 10^{-10}$, vad blir koncentrationen Pb²⁺ i en lösning mättad med PbA₂(s) och buffrad till pH=7? (4p)

c. Till lösningen i (b) sätter du ytterligare PbA₂(s). Hur förändras halterna av Pb²⁺ och A⁻? (2p)

3. För att avgöra om denna svaga syra, HA, kommer att bioackumuleras i t.ex. fisk använder man sig av fördelningskoefficienten (partition coefficient) mellan vatten och oktanol, K_{ow} , dvs hur mycket av HA som finns i vattenfasen respektive oktanolfasen vid jämvikt. Oktanol blir här en modell för t.ex. fet fisk, substanser som "väljer" oktanolfasen framför vattenfasen, tenderar att tas upp och ackumuleras i den feta fisken.

a. HA, vatten och oktanol blandas i en separertratt och skakas. Formulera de jämvikter som kommer att inställa sig i detta system i kemiska och matematiska termer och tala om vad man behöver veta för att kunna beräkna samtliga koncentrationer i detta system. Betrakta vatten och oktanol som helt oblandbara. Syran HA är betydligt mer lösligt i oktanol än i vatten och anjonen är helt olöslig i oktanol. (6p)

b. För fortsatt analys vill du att all HA ska finnas i oktanolfasen. Du har tillgång till mättad natriumkarbonatlösning och en 1 M HCl lösning. Vilken av dessa två ska du hålla i separertratten för att uppnå önskat resultat efter skakning? (2p)

c. Hur ska du försäkra dig om att all HA tillslut hamnar i oktanolafasen? (2p)

¹ Detta värde är beräknat med Clausius-Clapeyrons ekvation.

Namn:

Biokemi: 5 p per fråga

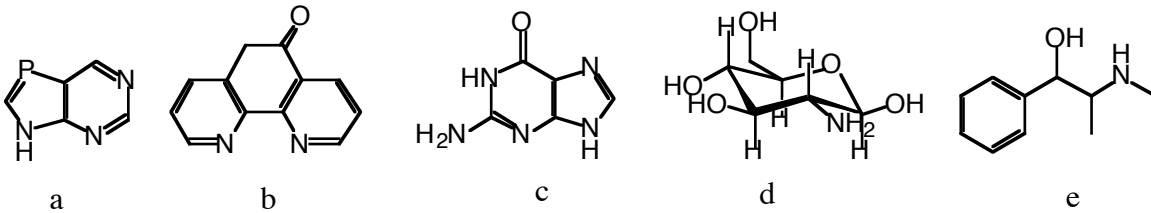
1. Om biologiska membran:

- Har en viktig roll för att kontrollera in och utförelse av molekyler till cellen.
- Är i huvudsak uppbyggda av proteiner med många hydrofoba grupper.
- Den väldefinierade och stabila strukturen på membranet innebär att endast kovalenta bindningar kan komma ifråga för att hålla ihop det.
- Är i huvudsak uppbyggda av s.k. fosfolipider.
- Fosfolipider består av fosfatgrupper med hydrofoba sockerkedjor

2. Om DNA molekylen i vattenlösning:

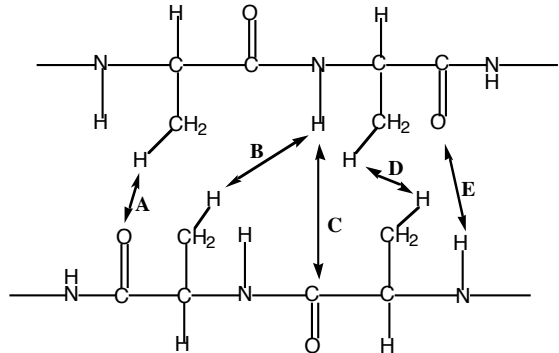
- DNA är negativt laddad eftersom baserna är anjoner till organiska syror.
- DNA är positivt laddad eftersom baserna är protonerade vid pH=7.
- DNA är negativt laddad eftersom fosfatgrupperna är anjoniska.
- DNA är negativt laddad eftersom fosfatgrupperna är katjoniska.
- DNA är elektriskt neutralt

3. Vilken eller vilka av följande strukturer är en komponent i DNA eller RNA?



4. Vilka atompar bildar gärna vätebindningar med varandra:

- A
- B
- C
- D
- E



5. Vad är korrekt om proteiner:

- Med primärstruktur menar man själva aminosyrens lewisstruktur.
- Med primärstruktur menar man vilka aminosyror och i vilken ordning de kommer.
- Med sekundärstruktur menar man vilka aminosyror och i vilken ordning de kommer.
- Med sekundärstruktur menar man t.ex. α -spiraler och β -flak
- Med sekundärstruktur menar man t.ex. α -spiraler och β -spiraler

6. Vad är sant för enzymer:

- Enzymer gör reaktioner mer gynnsamma genom att ändra jämviktkonstanterna
- Enzymer katalyserar bara reaktioner som har ett negativt ΔG° .
- Substratet måste binda till enzymet för att katalys ska kunna ske.
- Ju starkare produkten binder till enzymet, desto lägre blir produktens fria energi och desto effektivare blir katalysen.
- Ingen typ av katalys kan ändra jämviktskonstanterna.

KONSTANTER OCH OMRÄKNINGSFAKTORER

Internationellt (av Codata) rekommenderade värden baserade på mätresultat tillgängliga 1986

$$\begin{aligned}c &= 2.99792 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \\h &= 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \\N_A &= 6.0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\e &= 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C} \\F &= 96485 \text{ C mol}^{-1} = 96.485 \text{ kJ V}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\m_e &= 9.10939 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = 5.48580 \cdot 10^{-4} \text{ u} \\m_p &= 1.67262 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1.00728 \text{ u} \\m_n &= 1.67493 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1.00866 \text{ u} \\R &= 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.083145 \text{ l bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\&= 0.082058 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 62.364 \text{ l Torr K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\1 \text{ bar} &= 10^5 \text{ Pa} = 10^5 \text{ N m}^{-2} \\1 \text{ atm} &= 1.01325 \text{ bar} = 101.325 \text{ kPa} \\1 \text{ Torr} &= 1/760 \text{ atm} = 1.333224 \text{ mbar} = 133.3224 \text{ Pa} \\1 \text{ \AA} &= 10^{-10} \text{ m} \\1 \text{ l} &= 10^{-3} \text{ m}^3 \\0 \text{ }^\circ\text{C} &= 273.15 \text{ K}\end{aligned}$$

Ekvivalenta energier

<u>E/kJ mol⁻¹</u>	<u>E/kcal mol⁻¹</u>	<u>E/eV</u>	<u>E/J</u>	<u>T/K</u>	<u>vågta/cm⁻¹</u>
1	0.23901	0.010364	$1.6605 \cdot 10^{-21}$	120.27	83.59
4.1840	1	$4.3364 \cdot 10^{-2}$	$6.948 \cdot 10^{-21}$	503.2	349.8
96.49	23.061	1	$1.6022 \cdot 10^{-19}$	$1.1604 \cdot 10^4$	8066
$6.022 \cdot 10^{20}$	$1.4393 \cdot 10^{20}$	$6.242 \cdot 10^{18}$	1	$7.243 \cdot 10^{22}$	$5.034 \cdot 10^{22}$
$8.314 \cdot 10^{-3}$	$1.9872 \cdot 10^{-3}$	$8.617 \cdot 10^{-5}$	$1.3807 \cdot 10^{-23}$	1	0.6950
$1.196 \cdot 10^{-2}$	$2.859 \cdot 10^{-3}$	$1.240 \cdot 10^{-4}$	$1.986 \cdot 10^{-23}$	1.439	1

Termodynamiska formler

$$H = U + PV$$

$$G = H - TS$$

$$\Delta U = q + w$$

$$dw = -P_{\text{ex}} dV$$

$$C = q/\Delta T$$

$$\ln(P_2/P_1) = (\Delta H^\circ_{\text{vap}}/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$$

$G_i = G_i^\circ + RT \cdot \ln a_i$; ämnet i har aktiviteten $a_i = P_i/P^\circ$ (gaser) eller $[i]/c^\circ$ (ämnen i utspädd lösning) eller x_i (blandningar), för rena kondenserade faser är $a_i = 1$.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

$$P_i = x_i \cdot P_i(\text{pure}) \text{ (Raoult's lag)}$$

$$s = k_H \cdot P \text{ (Henry's lag)}$$

$$\Delta T_f = i k_f \cdot [a], \text{ där } [a] \text{ uttrycks i mol/kg}$$

$$\Delta T_b = i k_b \cdot [a], \text{ där } [a] \text{ uttrycks i mol/kg}$$

$$\Pi = iRT \cdot [a], \text{ där } [a] \text{ uttrycks i mol/dm}^3$$

ATOMVIKTER

aluminium	26,98154	magnesium	24,305
antimon	121,75	mangan	54,9380
argon	39,948	molybden	95,94
arsenik	74,9216	natrium	22,98977
barium	137,34	neodym	144,24
beryllium	9,01218	neon	20,179
bly	207,2	nickel	58,71
bor	10,81	niob	92,9064
brom	79,904	osmium	190,2
cerium	140,12	palladium	106,4
cesium	132,9054	platina	195,09
dysprosium	162,50	praseodym	140,9077
erbium	167,26	rhenium	186,2
europium	151,96	rodium	102,9055
fluor	18,99840	rubidium	85,4678
fosfor	30,97376	rutenium	101,07
gadolinium	157,25	samarium	150,4
gallium	69,72	selen	78,96
germanium	72,59	silver	107,868
guld	196,9665	skandium	44,9559
hafnium	178,49	strontium	87,62
helium	4,00260	svavel	32,06
holmium	164,9304	syre	15,9994
indium	114,82	tallium	204,37
iridium	192,22	tantal	180,9479
jod	126,9045	tellur	127,60
järn	55,847	tenn	118,69
kadmium	112,40	terbium	158,9254
kalций	40,08	titan	47,90
kalium	39,098	torium	232,0381
kisel	28,086	tulium	168,9342
klor	35,453	uran	238,029
kobolt	58,9332	vanadin	50,9414
kol	12,011	vismut	208,9804
koppar	63,546	volfram	183,85
krom	51,996	väte	1,0079
krypton	83,80	xenon	131,30
kvicksilver	200,59	ytterbium	173,04
kväve	14,0067	yttrium	88,9059
lantan	138,9055	zink	65,38
litium	6,941	zirkonium	91,22
lutetium	174,97		

Lösningförslag

1.

I steg 1 sker reaktionen $\text{Ni(s)} + 4\text{CO(g)} \rightarrow \text{Ni(CO)}_4\text{(g)}$.

$$\text{a) } \Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ[\text{Ni(CO)}_4\text{(g)}] - 4\Delta H_f^\circ[\text{CO(g)}] - \Delta H_f^\circ[\text{Ni(s)}] = -602.9 - 4(-110.52) - 0 = -160.82 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_r^\circ = S_m^\circ[\text{Ni(CO)}_4\text{(g)}] - 4S_m^\circ[\text{CO(g)}] - S_m^\circ[\text{Ni(s)}] = 410.6 - 4(197.56) - 29.87 = -409.51 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ = -160820 + T409.51 = 0 \text{ då } T = 160820/409.51 = 392.7 \text{ K, dvs } 119.5^\circ\text{C. } \Delta G_r^\circ < 0 \text{ under denna temperatur, så steg 1 spontant under } 119.5^\circ\text{C, steg 2 över.}$$

$$\text{b) } \Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \text{ där } Q = \{p[\text{Ni(CO)}_4\text{(g)}]/p^\circ\} / \{p[\text{CO(g)}]/p^\circ\}^4 = 15.7/81$$

$$\Delta G_r = -160820 + (100+273.15)409.51 + 8.314(100+273.15) \cdot \ln(15.7/81) = -13.1 \text{ kJ/mol}$$

2.

$$\text{a. } K_a = x^2/(0.05-x) \text{ ger ungefärligt } x = 2.236 \cdot 10^{-3} \text{ och pH} = 2.65, \text{ (exakt lösning ger pH}=2.66)$$

b. pH är 7 och man kan misstänka att [HA] är försumbar. Kontroll: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log[A^-]/[\text{HA}]$ dvs $[A^-]/[\text{HA}] = 10^3$, alltså är halten HA försumbar och vi kan använda bara löslighetsprodukten: $K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][A^-]^2 = 10^{-10}$ och vi får $x \cdot (2x)^2 = 10^{-10}$ och $[\text{Pb}^{2+}] = 2.9 \cdot 10^{-4}$ mol/liter

c. Vi har redan en jämvikt mellan fast fas och lösning, halterna påverkas inte!

3.



	HA(oct)	HA(aq)	A ⁻	H ⁺
start	-	s	-	-
jämv	a	b	c	h

Där vi alltså startar med totalkoncentrationen s av HA i vatten. Vi får då ekvationerna:

$$a/b = K_{ow}$$

$$c \cdot h/b = K_a$$

För totalhalten måste vi veta volymerna också, V_{oct} och V_{aq} .

$$s \cdot V_{aq} = a \cdot V_{oct} + b \cdot V_{aq} + c \cdot V_{aq}$$

Tillsist så vet vi att det blir lika många protoner som A⁻.

$$c = h$$

Detta ger fyra obekanta och fyra ekvationer (fast den sista är ju trivial så egentligen har vi bara tre obekanta och tre ekvationer). Det vi måste veta på förhand är de två jämviktskonstanterna, hur många mol HA vi tillsätter och volymerna av de två lösningsmedlen.

b.

Jämvikten 2 i vattenlösning ska skjutas åt vänster, mer HA, vilket görs genom att tillsätta syra, dvs 1 M HCl.

c.

Efter en första extraktion finns det kvar HA i vattenfasen (enl. jämvikt 1). Genom att avlägsna oktanol och tillsätta ren oktanol och genomföra ett par extraktioner till kan man tillslut få ut nära 100% HA i de kombinerade oktanolfaserna. Man kan också förstå frågan som om hur man ska analysera att det inte finns någon HA kvar. Vilket man kan göra genom att tillsätta Pb^{2+} och se om man får någon fällning.

Biokemi: 5 p per fråga

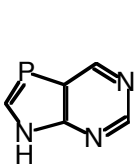
1. Om biologiska membran:

- Har en viktig roll för att kontrollera in och utförelse av molekyler till cellen.**
- Är i huvudsak uppbyggda av proteiner med många hydrofoba grupper.
- Den väldefinierade och stabila strukturen på membranet innebär att endast kovalent bindningar kan komma ifråga för att hålla ihop det.
- Är i huvudsak uppbyggda av s.k. fosfolipider.**
- Fosfolipider består av fosfatgrupper med hydrofoba sockerkedjor

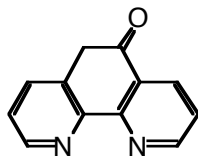
2. Om DNA molekylen:

- DNA är negativt laddad eftersom baserna är anjoner till organiska syror.
- DNA är positivt laddad eftersom baserna är protonerade vid pH=7.
- DNA är negativt laddad eftersom fosfatgrupperna är anjoniska.**
- DNA är negativt laddad eftersom fosfatgrupperna är katjoniska.
- DNA är elektriskt neutralt

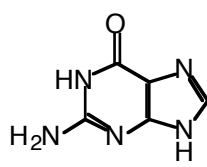
3. Vilken eller vilka av följande strukturer är en komponent i DNA eller RNA? (c)



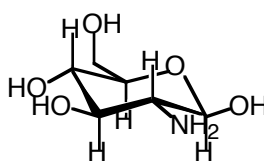
a



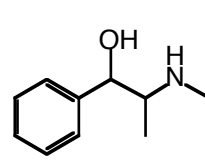
b



c



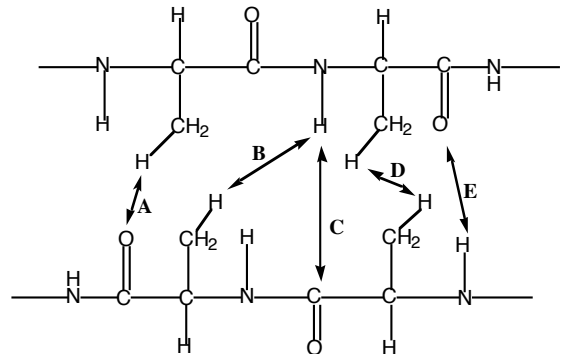
d



e

4. Vilka atompar bildar gärna vätebindningar med varandra:

- A
- B
- C
- D
- E



5. Vad är korrekt om proteiner:

- Med primärstruktur menar man själva aminosyrans lewisstruktur.
- Med primärstruktur menar man vilka aminosyror och i vilken ordning de kommer.**
- Med sekundärstruktur menar man vilka aminosyror och i vilken ordning de kommer.
- Med sekundärstruktur menar man t.ex. α -spiralerna och β -flak**
- Med sekundärstruktur menar man t.ex. α -spiralerna och β -spiralerna

6. Vad är sant för enzymer:

- Enzymer gör reaktioner mer gynnsamma genom att ändra jämviktskonstanterna
- Enzymer katalyserar bara reaktioner som har ett negativt ΔG° .
- Substratet måste binda till enzymet för att katalys ska kunna ske.**
- Ju starkare produkten binder till enzymet, desto lägre blir produktens fria energi och desto effektivare blir katalysen.
- Ingen typ av katalys kan ändra jämviktskonstanterna.**