

Skriftlig eksamen i Kemi F2 (Fysisk kemi)

Onsdag 23 Januar 2008 kl. 900 1300

Læs først denne vejledning!

Du får udleveret to eksemplarer af dette opgavesæt. Kontroller først, at begge hæfter virkelig indeholder 8 sider. Det ene eksemplar tjener som din kladde og kan beholdes. Det andet eksemplar skal du aflevere med eksamensnummer og svar på opgaverne. Hvert spørgsmål er forsynet med det antal point, der opnås ved rigtig besvarelse. Der kan i alt opnås 100 point. På den afsatte plads under hvert enkelt spørgsmål skal du foruden svaret anføre de anvendte formler og så mange mellemregninger, at det fremgår, hvorledes du er kommet til dit svar. Hvis du finder det nødvendigt, kan du også skrive en kort kommentar. Hvis pladsen ikke slår til, må du gerne benytte den blanke side til venstre for spørgsmålet. Du må gerne anvende blyant ved besvarelsen.

Sædvanlige hjælpemidler er tilladt, dog ikke computer:

Lærebøger, noter, egne noter, lommeregner, molekylbyggesæt.

Eksamensnummer

Konstanter:

Gaskonstanten $R = 8,315 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$,

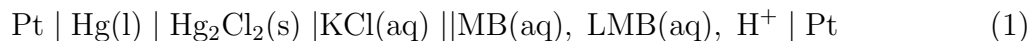
Faradays konstant $F = 9,649 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$,

Nernsts konstant $N = RT \ln 10 / F = 0,05915 \text{ V}$ ved 25° C .

Opgave 1. Reduceret standardpotential.

Aktivitetskoefficienter for uladede species sættes til 1.0 i denne opgave. I spm. a-c er temperaturen 25°C.

a) Methylenblåt (MB) og Leucomethylenblåt (LMB) indgår i cellen



For cellen måles $E = -0,238 \text{ V}$. pH i højre halvcelle er 7,00, og molaliteterne $b(\text{MB}) = b(\text{LMB})$. Den venstre elektrode er en (mættet) kalomel-referenceelektrode med potentialet 0,244 V. Beregn standardpotential E° for



(10. point).

b) Ubiquinon (UBQ) og dihydroubiquinon (H2UBQ) er et biokemisk vigtigt redoxsystem. For reaktionen $\text{MB} + \text{H}_2\text{UBQ} \rightleftharpoons \text{LMB} + \text{UBQ}$ findes ved ligevægt:

$$\frac{b(\text{LMB})}{b(\text{MB})} = \frac{1}{1,48 \cdot 10^{-2}}; \quad \frac{b(\text{UBQ})}{b(\text{H}_2\text{UBQ})} = \frac{1}{8,14 \cdot 10^{-3}}$$

Beregn E° for $\text{UBQ} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{UBQ}$

(10. point).

c) Beregn det reducerede standardpotential E° for UBQ/H2UBQ-systemet. (5 point).

d) MB/LMB systemet måles overfor et redoxsystem Qox/Qred i en elektrokemisk celle ved forskellige temperaturer. Cellereaktionen er $\text{MB} + \text{Qred} \rightarrow \text{LMB} + \text{Qox}$. Ved temperaturen 15°C findes $E^{\circ} = 0,9547 \text{ V}$ og ved 45°C fås $E^{\circ} = 0,9976 \text{ V}$. Beregn ΔH° og ΔS° for cellereaktionen, hvis de med tilstrækkelig tilnærmelse er uafhængige af temperaturen i intervallet. (10 point).

e) For cellen i d) fandt man, at E^o varierer med temperaturen efter

$$E^o = A + BT + CT \ln T \quad (2)$$

hvor $A = 0,6599 \text{ V}$, $B = -1,178 \times 10^{-3} \text{ V/K}$ og $C = 3,886 \times 10^{-4} \text{ V/K}$.
Beregn herudfra en bedre værdi for ΔS^o ved 37°C . (10 point).

Opgave 2.

Ionspecifikke elektroder

Membraner der er specifikke for transport af Ca^{2+} -ioner kan indbygges i ionspecifikke elektroder, der kan anvendes til måling af molaliteten af Ca^{2+} .

I en elektrokemisk celle af typen



indeholder elektrolytopløsningen (1) Ca^{2+} -ioner med molaliteten $0,0100 \text{ mol/kg}$. Elektrolytopløsningen (2) kan f. eks. være blodplasma eller cytoplasma med en ukendt molalitet af Ca^{2+} , som ønskes bestemt. Ved måling af ligevægtsmembranpotentialen for cellen kan molaliteten af Ca^{2+} beregnes. Membranpotentialen $\Delta\phi = \phi(2) - \phi(1)$ måles til $124,5 \text{ mV}$ (25°C) og aktivitetskoefficienter kan beregnes med den simple Debye-Hückel formel $\log \gamma_i = -0,509z_i^2\sqrt{I}$.

(a) Hvis elektrolytopløsningen (1) indeholder (ikke-permeerende) ioner, således at ionstyrken i (1) er 0,155, og det antages at der er den samme ionstyrke i opløsning (2), hvilken værdi beregner man da for molaliteten af Ca^{2+} ? (5 point).

(b) Hvis ionstyrken i (2) afviger fra 0,155 finder man en afvigende værdi for molaliteten af Ca^{2+} . Beregn denne for $I(2) = 0,140$. (10 point)

Man kan på tilsvarende måde anvende anion-permeable membraner, specifikke for Cl^- transport, til at bestemme molaliteten af Cl^- -ioner. I en sådan målecelle af typen



indeholder elektrolytopløsningen (1) Cl^- -ioner med molaliteten 0,0100 mol/kg. Ionstyrken i prøven (2) er 0,020, men elektroden i (1) er beregnet til blodplasmamålinger, så ionstyrken i (1) er 0,155. Membranpotentialet $\Delta\phi = \phi(2) - \phi(1)$ måles til -31 mV (25°C). (c) Hvor stor er molaliteten $b(\text{Cl}^-)(2)$? (10 point).

Opgave 3.

Enzymkinetik

I standard Michaelis-Menten kinetik er der kun eet substrat, der omdannes til produkt. Her vil vi betragte tosubstratreaktionen



Mekanismen antages at være binding af S_1 til enzymet E , hvorefter S_2 kan bindes til ES_1 og ES_1S_2 derpå reagerer til produkt:



(a) Vis ved anvendelse af stationaritetsprincippet på ES_1 og ES_1S_2 at der gælder

$$\frac{[S_1][E]}{[ES_1]} = \frac{k'_a + k_2[S_2]}{k_a} = K_1 \quad (9)$$

$$\frac{[S_2][ES_1]}{[ES_1S_2]} = \frac{k_b}{k_2} = K_2 \quad (10)$$

(5 point)

(b) Vis at der for dannelseshastigheden for produkterne $v = k_b[ES_1S_2]$ gælder

$$v = k_b[ES_1S_2] \simeq \frac{k_b e_o}{\frac{K_1 K_2}{[S_1][S_2]} + \frac{K_2}{[S_2]} + 1} \quad (11)$$

hvor $e_o = [E] + [ES_1] + [ES_1S_2]$. (10 point).

(c) Hvis $[S_2]$ holdes konstant (sammen med e_o), medens $[S_1]$ varieres, skal man vise, at $1/v$ afsat mod $1/[S_1]$ kan skrives som

$$\frac{1}{v} = \frac{K'}{v_{max}} \frac{1}{[S_1]} + \frac{K''}{v_{max}} \quad (12)$$

(hvor $v_{max} = k_b e_o$), dvs en ret linje (Lineweaver-Burk afbildning). (10 point).

(d) Angiv udtrykkene for K' og K'' . (5 point).