

Skriftlig eksamen i Kemi F2 (Fysisk kemi)

Fredag d 29 januar 2010

Læs først denne vejledning!

Du får udleveret to eksemplarer af dette opgavesæt. Kontroller først, at begge hæfter virkelig indeholder 6 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 .

A i Debye-Hückel's grænselov: $A = 0,509$ ved 25° C .

Opgave 1.
Bioenergetik. 25 point.

Omsætningen af glukose til mælkesyre i vandig opløsning kan med tilnærmelse studeres på basis af data for de rene stoffer. Vi betragter processen



med følgende termodynamiske data

	$\frac{\Delta_f H^\circ}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{S_m^\circ}{\text{J/Kmol}}$
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{c})$	-1275	211
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3(\text{c})$	-695	143

a) Beregn ΔG° for processen Eq.(1) ved 37°C , hvis det antages, at ΔH° og ΔS° er konstante mellem 25°C og 37°C . (10 point).

b) Beregn det maksimale nyttearbejde $(-W_{\text{add}})_{\text{max}}$, der kan præsteres ved 37°C , hvis processen forløber ved standardbetingelser (5 point).

c) I praksis er det præsterede nyttearbejde $(-W_{\text{add}})$ imidlertid kun 18% af det maksimalt mulige. Beregn den afgivne varme til omgivelserne under disse omstændigheder. (10 point).

Opgave 2.
Aktivitetskoefficienter og membranpotentialer. (30 point)

Den elektrokemiske celle



er opbygget af 2 kamre adskilt af en ionselektiv membran. Opløsningen i venstre kammer er fremstillet ved at opløse 0,005 mol LiCl, 0,005 mol NaCl, og 0,005 mol CaCl₂ i 1,000 kg vand. En opløsning til analyse indeholder ukendte ioner opløst i vand, med ukendt molalitet. Opgaven består i at beregne molaliteterne af Ca²⁺ og Cl⁻ i analyseopløsningen ud fra målte membranpotentialer.

Analysen vides at være fri for Li⁺. Det tørrede analysepulver opløses i 1 kg vand, og en del af analyseopløsningen udtages og tilføjes 0,0010 mol LiNO₃ pr kg vand. Opløsningen anbringes som højre kammer i den elektrokemiske celle, cellen forsynes med en membran, der er selektivt permeabel for Li⁺, og membranpotentialet $\Delta\phi = \phi_h - \phi_v$ måles til 46,5 mV. (25° C).

a) Beregn på basis af den simple Debye-Hückel ligning aktivitetskoefficienterne for Li⁺ i begge opløsninger og herfra ionstyrken i højre opløsning. Beregn tillige ionstyrken i analyseopløsningen før tilsætning af LiNO₃. (10 point).

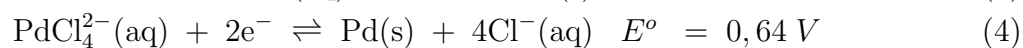
b) Membranen erstattes nu af en membran selektivt permeabel for Ca²⁺ og analyseopløsningen anbringes i højre kammer. Membranpotentialet måles til 29,0 mV. (25° C). Beregn aktivitetskoefficienterne for Ca²⁺ i begge opløsninger, samt molaliteten af Ca²⁺ i analyseopløsningen. (10 point).

(fortsættes).

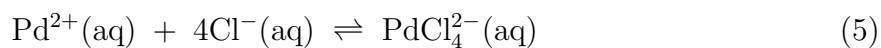
c) Endelig erstattes membranen af en membran, der er selektivt permeabel for Cl^- , og analyseopløsningen anbringes som før i højre kammer. Membranpotentialet måles til $-42,4 \text{ mV}$. (25° C). Beregn molaliteten af Cl^- i analyseopløsningen. (10 point).

Opgave 3.
Elektrokemi. Kompleksitetskonstant. (15 point).

For Palladium gælder følgende standardpotentialer:



a) Beregn ligevægtskonstanten (kompleksitetskonstanten) for reaktionen



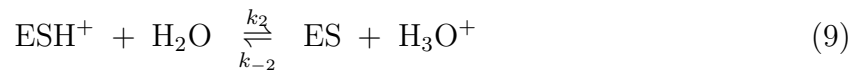
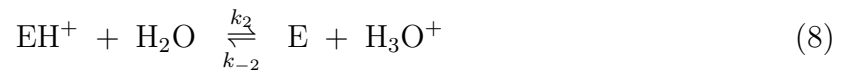
(10 point).

b) Beregn ΔG° for processen Eq.(5). (5 point).

Opgave 4.
Enzymkinetik. pH-inhibition. (30 point).

Den normale Michaelis-Menten kinetik involverer et substrat S, der danner et intermediat ES med enzymet E. Hvis både E og ES kan binde protoner (dvs de har frie basiske sidegrupper), og de derved dannede species EH^+ og ESH^+ ikke reagerer til produkt, har vi et tilfælde af ikke-kompetitiv inhibering ('non-kompetitive inhibition').

Mekanismen kan være



Dannelseshastigheden for P er derfor $v = k_b[\text{ES}]$. Det antages, at der er (quasi)stationaritet for ES, EH^+ og ESH^+ , og kinetikken er af 2. orden (molekulariteten 2) for både den fremadgående og den tilbagegående reaktion i Eq.(8), såvel som i Eq.(9).

a) Vis, at (quasi)stationaritet for EH^+ indebærer, at $[\text{E}][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{EH}^+]$ bliver (tilnærmelsesvis) konstant ($[\text{E}][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{EH}^+] \simeq K_I$) og proportional med syrestyrkekonstanten K_s for syren EH^+ . (K_s er ligevægtskonstanten for $\text{EH}^+ + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{E} + \text{H}_3\text{O}^+$). Man kan antage, at E er uladet, og aktivitetskonstanter følger den simple Debye-Hückel formel). (10 point).

Hvis K_s er (tilnærmelsesvis) den samme for syrerne EH^+ og ESH^+ , (dvs uafhængig af, om S er bundet eller ej), bliver den samlede kinetik af formen

$$v = \frac{v_{\max}[\text{S}]}{K_M\alpha + [\text{S}]\alpha'} \quad (10)$$

hvor $\alpha' \simeq \alpha = 1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_I$ (og $k_b e_o = v_{\max}$).

(fortsættes)

I et Hanes-plot afsættes $[S]/v$ mod $[S]$. Hvis forsøget gentages med nye inhibitor-koncentrationer ($[H_3O^+]$), fås et sæt rette linjer, der skærer hinanden i et fælles punkt.

b) Omform Eq.(10) til ligningen for et Hanes-plot, og bestem det fælles punkts koordinater. (10 point).

c) Hvorledes kan man bestemme K_s ud fra Hanes-plottene fra spm. b) ? (10 point).