

EÐLISEFNAFRÆÐI III

Lokapróf

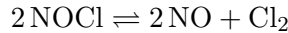
4. maí 2007

Leyfileg hjálpargögn: Skriffæri, reiknivélar og stærðfræðihandbækur.

Prófið samanstendur af fimm verkefnum sem eru mislöng og miserfið. Þau gilda öll jafnt. Aftast er lotukerfi ásamt töflum yfir jöfnur og fasta. Prófinu fylgir millimetrappír.

1. dæmi

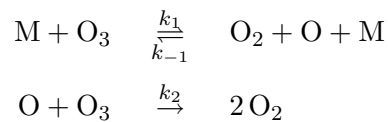
Nítrósýlklóríð (NOCl) sundrast í niturmónoxíð og klörgas samkvæmt hvarfinu



- (i) n_0 mól af NOCl voru sett í lofttæmt ílát. Leiðið út jöfnu fyrir K_P sem fall af jafnvægisstöðu hvarfsins, $\xi' = \xi_{\text{eq}}/n_0$, og þrýstingnum P .
- (ii) Við herbergishita er $K_P = 2.00 \times 10^{-4}$. Hver er þrýstingurinn í ílátinu þegar $\xi' = 0.0925$?
- (iii) Reiknið ξ' við $P = 0.160$ bör. Er niðurstaðan í samræmi við lögmál Le Châteliers?

2. dæmi

Einn mögulegra hvarfganga fyrir sundrun ósons er



þar sem M er gasögn sem rekst á ósonsameind en hvarfast ekki sjálf.

- (i) Leiðið út hraðalögmál hvarfsins. Gerið grein fyrir þeim forsendum sem þið gefið ykkur við útleiðsluna og réttmæti þeirra.
- (ii) Mælingar gefa til kynna að hraðalögmálið sé

$$v = k_{\text{obs}} \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}.$$

Stemmir það við þennan hvarfgang? Í hvaða tilfellum?

- (iii) Skriðið mældu virkjunarorku hvarfsins sem fall af virkjunarorkum og/eða hvarfaentalpíum skrefa hvarfgangsins.
- (iv) Seinna skref hvarfgangsins hefur verið skoðað sérstaklega. Hraði þess er 40-falt hærri við 120 K en 100 K. Reiknið virkjunarorku skrefsins.

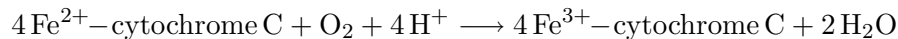
3. dæmi

Tilraunir í yfirborðsefnafræði eru gerðar í lofttæmisklefum þar sem þrýstingur er mjög lágur, allt að 10^{-10} börum. Í tilraun þar sem sveim vetnisatóma á málmyfirborði var skoðað við 298 K mældist þrýstingurinn 1.78×10^{-9} bör. Gerið ráð fyrir kjörgashegðun og að atómin víxlverki ekki við yfirborðið. Þvermál vetnisatóms er 120 pm.

- (i) Reiknið meðalferð vetnisatómanna.
- (ii) Reiknið árekstratíðni vetnisatómanna.
- (iii) Reiknið sveimstuðul vetnisatómanna.
- (iv) Hversu langt sveimar vetnisatóm að meðaltali á tímanum 1.00 ms?

4. dæmi

Cytochrome C oxidasi er himnuprótín í hvatberum fruma og hvatar síðasta stig oxunar fæðu í frumunum, m.a. í mannlíkamanum. Nánar tiltekið oxar ensímið járn í komplexinu ferrocycytochrome C úr Fe(II) í Fe(III). Um leið afoxar það súrefnissameind sem síðan tekur til sín róteindir og myndar vatn.



Ensímið hefur eina hvarfstöð. Cytochrome C oxidasi úr bakteríunni *Helicobacter pylori*, sem m.a. veldur magasári í mönnum, var látinn verka á ferrocycytochrome C (táknað FCC). Eftirfarandi niðurstöður fengust þegar hraði ensímhvarfsins var mældur í tilraun þar sem heildarstyrkur ensímsins var 6.73 nM:

$[\text{FCC}]_0$ (μM)	v ($\mu\text{M/s}$)
1.04	0.91
3.92	1.38
20.7	1.63

- (i) Ákvarðið K_M og k_2 fyrir ensímið.
- (ii) Ákvarðið veltitölu ensímsins. Hvað merkir hún?
- (iii) Sýaníðjónir virka sem latar á ensímhvarfið og hafa $K_I = 2.6 \times 10^{-6}$. Hver væri hraði hvarfsins í tilraun þar sem $[\text{FCC}]_0 = 3.92 \mu\text{M}$ og $[\text{CN}^-] = 1.37 \mu\text{M}$?

5. dæmi

- (i) Hverjar eru fjórar helstu forsendur virkjunarástandskeningarinnar (transition state theory, TST)?
- (ii) Vetnisatóm sem situr á yfirborði málmkristals getur sveimað um yfirborðið með því að hoppa úr einu sæti í annað. Hægt er að líta á atómið sem ögn í lotubundnu stöðuorkuyfirborði (PES) á meðan málmatómin eru kyrr. Þetta er góð fyrsta nálgun því málmatómin eru mikið þyngri en vetnisatómið.

Fyrir vetnisatóm á (100) yfirborði FCC kristals er hægt að nálga stöðuorkufallið sem

$$V(x, y, z) = V_s \left(e^{-\cos(2\pi x/b) - \cos(2\pi y/b) - 2\alpha z} - 2e^{-\alpha z} \right).$$

Eitt lágmarkanna er við $(x, y, z) = (0, 0, -2/\alpha)$ og einn aðliggjandi söðulpunkta er við $(x, y, z) = (b/2, 0, 0)$. Annars stigs Taylroröð við lágmarkið er

$$V(x, y, z) = V_s e^2 \left(-1 + 2 \left(\frac{\pi}{b} \right)^2 (y^2 + x^2) + \alpha^2 (z + 2/\alpha)^2 \right)$$

og sams konar röð við söðulpunktinn er

$$V(x, y, z) = V_s \left(-1 + 2 \left(\frac{\pi}{b} \right)^2 y^2 - \left(\frac{\pi}{b} \right)^2 (x - b/2)^2 + \alpha^2 z^2 \right).$$

Skrifið niður líkingu fyrir hraðafastann sem fall af hitastigi með því að nota kjör-sveifilsnálgunina á TST. Einfaldið eins og unnt er.

- (iii) Notið nú gildin $V_s = 0.12 \text{ eV}$, $b = 2.5 \text{ \AA}$ og $\alpha = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ og reiknið út bindiorku vetnisatómsins á yfirborðinu og hversu langur tími líður milli sveimhoppa að jafnaði við herbergishita.

Athugasemd um mælieiningar: $(\text{eV}/(\text{amu} \text{ \AA}^2))^{1/2} = 1.0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.