

# Physikalische Chemie I

Prüfungstag 19.08.2016

## Bitte beachten Sie

- Erlaubt sind 4 Seiten (A4) Zusammenfassung.
- Erlaubt ist ein Taschenrechner (unprogrammierbar).
- Alle Hilfsmittel, die nicht explizit erlaubt sind, sind verboten!
- Alle Arten von Informationsaustausch (elektronisch oder anders) sind verboten!
- Bitte schalten Sie ihr Mobiltelefon ab.
- Wenn Sie eine Frage haben, heben Sie die Hand. Ein Assistent kommt dann zu Ihnen.
- Dauer der Prüfung ist **2 Stunden**.

## Hinweis:

- Am Anfang jeder Aufgabe finden Sie jeweils die dafür erreichbare Maximalpunktzahl.
- Die maximale Note 6 erreichen Sie mit ungefähr 75% der Punkte.
- Die Note wird berechnet nach der Formel  $Note = 1 + 5 \cdot \left( \frac{\text{gesamte Punkte}}{\text{Anzahl Punkte nötig für Note 6}} \right)$
- Ein korrekter Lösungsweg (Gedanken und Gleichungen) ergibt auch dann Punkte, wenn das numerische Ergebnis falsch ist oder fehlt.
- Falls Sie wissen, dass Ihr Ergebnis falsch ist, schreiben Sie dies bitte dazu. So geben Sie uns zu verstehen, dass Sie sich des Fehlers bewusst sind. Dies wird in entsprechender Weise berücksichtigt.
- Ein numerisches Ergebnis mit fehlenden Masseneinheiten ist falsch (keine Punkte).

Folgende Größen könnten bei der Lösung der Aufgaben hilfreich sein:

Avogadro-Konstante	$N_A$	$6.02214 \times 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$
Boltzmannkonstante	$k_B$	$1.38066 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$
Gaskonstante	$R$	$8.31451 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$
Elementarladung	$e_0$	$1.60218 \times 10^{-19} \text{C}$
Elektrische Feldkonstante	$\epsilon_0$	$8.85419 \times 10^{-12} \frac{\text{C}}{\text{Vm}}$
Faraday-Konstante	$F$	$9.64853 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
Dichte von Wasser	$\rho_{H_2O}$	$998 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Viskosität von Wasser	$\eta_{H_2O}$	$0.9 \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}$
durchschnittliche Lipiddichte	$\bar{\rho}_{Lipid}$	$1.1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
durchschnittliche Proteindichte	$\bar{\rho}_{Prot}$	$1.4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
durchschnittliche Detergenzdichte	$\bar{\rho}_{Detergenz}$	$1.12 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
durchsch. spezif. Volumen eines Proteins	$\bar{V}_{Prot}$	$0.73 \pm 0.02 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$
durchsch. Gewicht einer Aminosäure	$\bar{m}_{As}$	115 Da
Kalorie	1 cal	4.184 J
Masseneinheit Dalton	Da	1 Da = $1.66 \times 10^{-27} \text{kg}$
spezifische Wärmekapazität von Wasser	$c_V$	4190 J/(Kg K)

## 1 Theorie (12 Punkte)

1. Inwiefern beinhaltet die Thermodynamik einen Zeitpfeil? (2 Pkte)
2. Auf welchen Beobachtungen ist die Thermodynamik aufgebaut? (2 Pkte)
3. Erklären Sie wieso Entropie eine extensive Grösse ist. Wie kann man aus der Entropie eine neue intensive Grösse machen? (2 Pkte)
4. Wieso ist die ideale Gasgleichung eine Zustandsgleichung und was bedeutet das? (2 Pkte)
5. Erläutern Sie das Prinzip von Le Chatelier inkl. eines konkreten Beispiels. (2 Pkte)
6. Erklären Sie aus verschiedenen Perspektiven die Natur des chemischen Potentials und wie diese zueinander in Beziehung stehen? (2 Pkte)

## 2 Cyclophilin (20.5 Punkte)

Cyclophilin ist ein Enzym. Im Folgenden wird die Bindung eines Substrates an Cyclophilin studiert.

1. Schreiben Sie einen möglichen Reaktionsmechanismus 2. Ordnung auf, der für die Bindung des Substrates an das Protein Cyclophilin erzählt. (1 Pkt)
  2. Mit welcher von den Ausgangskonzentrationen unabhängigen Grösse kann man dieses System im Gleichgewicht beschreiben? (1 Pkt)
  3. Geben Sie die Gleichgewichtskonstante  $K_C$  an in Abhängigkeit der Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Stoffe. (1 Pkt)
  4. Welche Bedingung muss erfüllt sein, damit man eine Gleichgewichtskonstante für das obengenannte System aufstellen kann? (0.5 Pkt)
  5. Experimentell wurden folgende Werte bei 10°C gemessen:  $\Delta_R H = -30 \text{ kcal/mol}$  und  $\Delta_R S = -88 \text{ cal/mol K}$ .
- nodmal rechnen
- (a) Läuft diese Reaktion spontan ab (mit Erklärung)? (1 Pkt)
  - (b) Ist diese Reaktion endo- oder exotherm (mit Erklärung)? (1 Pkt)
  - (c) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante (1.5 Pkte)
6. Zu wieviel Prozent liegt das Enzym in freier Form vor, wenn die Substratkonzentration 1 nM bzw. 1 mM beträgt. (2.5 Pkte)  
Bemerkung: Falls Sie die Gleichgewichtskonstante in 5 nicht berechnen konnten nehmen Sie einen sinnvollen Wert an.
  7. Wieso ändert sich die freie Enzymkonzentration in Aufgabenteil 6 in Abhängigkeit von der Substratkonzentration?
    - (a) Beantworten Sie diese Frage Mithilfe der Gleichgewichtskonstante. (1 Pkt)
    - (b) Beantworten Sie diese Frage Mithilfe des Prinzips von Le Chatelier. (1 Pkt)
  8. Eine Cyclophilinmutante hat im Unterschied zu Wildtyp folgende Werte bei 10°C:  $\Delta_R H = -10 \text{ kcal/mol}$  und  $\Delta_R S = -16 \text{ cal/mol K}$ .
    - (a) Diskutieren Sie die Cyclophilinmutante im Vergleich zum Wildtyp thermodynamisch. (1.5 Pkt)
    - (b) Können Sie, ohne eine weitere Annahme, eine Aussage über die durch die Mutation verursachte Änderung der Kinetik der Reaktion machen (mit Erklärung)? (1 Pkt)
    - (c) Unter der Annahme, dass  $k_{on}$  diffusionslimitierend ist, um wieviel ist der  $k_{off}$  langsamer bei der Mutante als im Wildtyp und was bedeutet dies? (1.5 Pkte)

9. Was passiert mit der Reaktion und der Gleichgewichtskonstante, falls das Systems im einem Faktor zwei aufkonzentriert wird? (1 Pkt)
10. Proline erfahren eine Cis/Trans Isomerisierung. Peptide mit Proline der Sequenz GXPGG mit X=Ala liegen bei 300 K im Gleichgewicht zu 10% in Cis Konfiguration vor. Peptide mit einem X=Trp liegen bei 300 K im Gleichgewicht mit einer Population von 30% vor.
- (a) Wie gross ist  $\Delta_R G$  für die Cis  $\rightarrow$  Trans-Isomerisierung des Peptide's GAPGG?(2 Pkte)
- (b) Umwieviel ist die Gleichgewichtskonstante der Proline Cis/Trans Isomerisierung unterschiedlich zwischen den beiden Peptiden? (1 Pkt)
- (c) Cyclophilin ist eine Proline Cis/Trans Isomerase, beschleunigt also die Cis  $\rightarrow$  Trans-Isomerisierung von Proline enthaltenden Peptiden. Umwieviel ändert sich die Gleichgewichtskonstante der Proline Cis/Trans Isomerisierung der beiden Peptide nach Zugabe von Cyclophilin? (1 Pkt)

### 3 Verbrennung von Propen (21 Pkte)

Die Standard-Verbrennungsenthalpie von Wasserstoff sei  $\Delta_R H^\ominus = -286 \text{ kJ/mol}$  die Standard-Verbrennungsenthalpie von Propan sei  $\Delta_R H^\ominus = -2220 \text{ kJ/mol}$  und die Hydrierungsenergie von Propen sei  $\Delta_R H^\ominus = -124 \text{ kJ/mol}$ .

- (1) Schreiben Sie die vier relevante Reaktionsgleichungen auf zur verbrennung von Propen. (4 Pkte)
2. Berechnen Sie nun die Verbrennungsenthalpie von Propen (2 Pkte)
3. Wieso kann man die Verbrennungsenthalpie von Propen nach dem Vorgang von oben überhaupt so berechnen? (1 Pkt)
4. Wenn bei der Verbrennung von Propen der Druck erhöht wird, was passiert mit der Reaktion qualitativ? (1 Pkt)
5. Für die Verbrennung von Propen werden zwei Kompartimente bei einer Temperatur von 400 K bereitgestellt, die mit einer arretierten Wand verbunden sind. Im Linken mit Volumen 1 l habe es 1 Mikromol Propen und im Rechten 4.5 Mikromol Sauerstoff (Angenommen ideale Gase).
- (a) Wie gross muss das rechte Kompartiment sein, damit in beiden Kompartimenten der gleiche Druck und die gleiche Temperatur herrschen? (1.5 Pkte)
- (b) Wie gross ist der Druck? (1.5 Pkte)
- (c) Welche mittleren Geschwindigkeiten haben die verschiedenen Gasmoleküle bei 400 K? (2 Pkte)
- (d) Jetzt wird die Arretierung gelöst und die Wand zwischen den beiden Kompartimenten bewegt sich frei und reversibel bei konstanter Temperatur. Beschreiben Sie qualitativ was passiert (mit Begründung). (1 Pkt).
- (e) Es soll bei konstanter Temperatur die Wand in einem reversiblen Prozess verschoben werden bis das Volumen des linken Kompartimentes verdoppelt ist (von 1 l auf 2 l) und umgekehrt das Volumen des rechten Kompartimentes um 1 l verkleinert ist.  
Bemerkung: Falls Sie Anteil (a) nicht lösen konnten, nehmen Sie an, dass das Volumen des rechten Kompartimentes 4 l sei.
- i. Zeichnen Sie in einem  $p, V$ -Diagramm einen reversiblen Prozess auf (mit Beschreibung) (2 Pkte)?
- ii. Gibt es verschiedene mögliche Prozesse dieser Art (mit Erklärung)? (0.5 Pkt)
- iii. Wieviel Volumenarbeit muss bei diesem Prozess aufgewendet werden? Zeichnen Sie die Volumenarbeit auch in Ihrem  $p, V$ -Diagramm von Aufgabe (i) ein. (3 Pkte)
- iv. Berechnen Sie die Entropieänderung des ganzen Systems. (2.5 Pkte)
- (v) Vergleichen Sie die Werte von (iii) und (iv) und erklären Sie diese Gegebenheit (1 Pkt)