

Physikalische Chemie I

Prüfungstag 08.08.2018

Bitte beachten Sie

- Erlaubt sind 4 Seiten Zusammenfassung.
- Erlaubt ist ein Taschenrechner.
- 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 85% 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 Masseinheiten 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	ϵ_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	ρ_{H_2O}	$998 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Viskosität von Wasser	η_{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	cal	1 cal = 4,18 J
Masseneinheit Dalton	Da	1 Da = $1.66 \times 10^{-27} \text{kg}$
spezifische Wärmekapazität von Wasser	c_{P,H_2O}	$4190 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{kg}}$
Millimeter-Quecksilbersäule	mmHg	1 mmHg = 133 Pa

1 Theorie (13 Punkte)

1. Inwiefern beschreibt die partielle molare freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ den 2. Hauptsatz der Thermodynamik? (2 Pkte)
2. Was versteht man unter einem überkritischen Zustand? (2 Pkte)
3. Was beschreibt die Thermodynamik und was kann sie nicht beschreiben? (2 Pkte)
4. Aus welchen makroskopischen Überlegungen folgt der 3. Hauptsatz der Thermodynamik? (2 Pkte)
5. Was ist Temperatur? (2 Pkte)
6. Wie definiert man eine Phasengrenze physikalisch-chemisch und mathematisch? (2 Pkte)
7. Was ist Zeit? (1 Pkt)

2 Evolution eines Proteinkomplexes (24.5 Punkte)

Um die Evolution von Protein-Protein Interaktionen zu verstehen, wurde die Thermodynamik der Komplexbildung zweier intrinsisch ungefalteter menschlicher Proteine A und B, sowie die Thermodynamik der Komplexbildung deren 400 (Fisch) und 600 Mio (Kambrium) Jahre alten Urahnen bestimmt, welche man mittels evolutiver Biologie rekonstruiert hat. Im Folgenden werden die vor 600 Mio Jahr existierenden Proteine kambrisch genannt.

1. Mit was für einer von den Ausgangskonzentrationen unabhängigen Grösse kann man dieses System (d.h. A und B und sein Komplex AB) im Gleichgewicht beschreiben. Schreiben Sie die Formel dieser Grösse in Abhängigkeit der an der Komplexbildungsreaktionen beteiligten Stoffe. (1 Pkt)
2. Was passiert mit der Komplexbildungsreaktionen und der Gleichgewichtskonstante, falls man das halbe Volumen des Systems im Reagenzglas (aus Versehen) wegleert? (1 Pkt)
3. Mittels isothermischer Kalorimetrie wurden die folgenden Werte der Komplexbildung von A und B bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

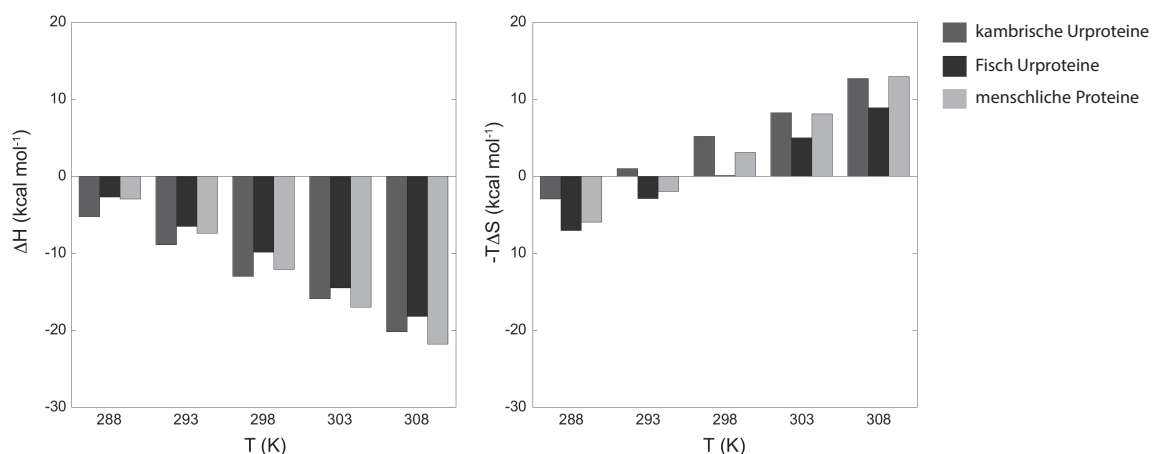
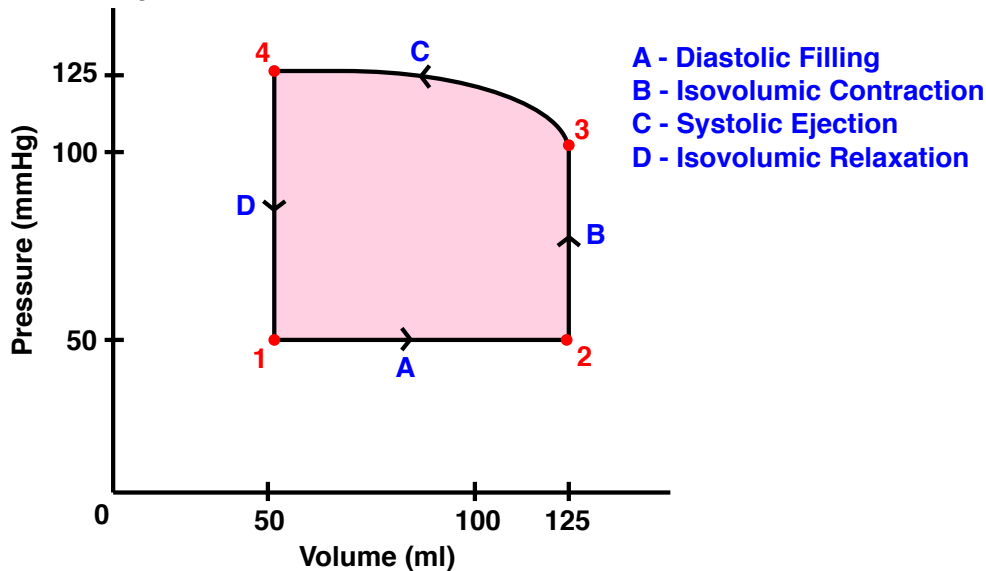


Abbildung: In der isothermischen Kalorimetrie gemessene Werte der Komplexbildung von A und B bei verschiedenen Temperaturen von den drei Systemen: (i) kambrische Urproteine, die vor 600 Mio Jahre existiert haben (jeweils linker Wert), Fisch Urproteine, die vor 400 Mio Jahre existiert haben (jeweils mittlerer Wert) und die menschliche Proteine (d.h. 0 Mio Jahre, jeweils rechter Wert).

- (a) Diskutiere die Daten in Bezug auf endo- oder exotherme Komplexbildungsreaktionen? (1.5 Pkte)
- (b) Diskutiere die Daten in Bezug auf Enthalpie oder Entropie? (1.5 Pkte)
- (c) Diskutiere die thermodynamischen Werte in Abhängigkeit der Temperatur und der Proteinherkunft? (2 Pkte)
- (d) Auf welcher Seite des Gleichgewichts sind die Komplexbildungsreaktionen? (1.5 Pkte)
- (e) Bestimme die freien Reaktionsenthalpien bei 20 °C von den menschlichen Proteinen und kambrischen Proteinen. (1.5 Pkte)
- (f) Bestimme die thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Komplexbildungsreaktionen bei den menschlichen und den kambrischen (vor 600 Mio Jahre existierenden) Proteinen bei 20 °C. (1.5 Pkte)
- (g) Diskutiere die Daten aus evolutiver Sicht (1.5 Pkte).
4. Mittels der Abbildung in Aufgabe 3
- (a) bestimmen Sie die spezifische Wärmekapazitätsänderung ΔC_p der menschliche und 600 Mio Jahre alten Proteine bei der Komplexbildung. Interpretieren Sie Ihr Ergebnis (Tipp: Tragen Sie die Enthalpie gegen die Temperatur auf) (3.5 Pkte)
- (b) Könnte man auch aus den tabellierten temperaturabhängigen Entropiewerten die Änderung der Wärmekapazität bestimmen (mit Begründung) (1.0 Pkt)
5. Die Gleichgewichtsdissoziationskonstante der Komplexbildungsreaktionen bei den menschlichen Proteinen sei 10 nM und bei den kambrischen Proteinen 1 μ M (bei 20 °C).
- (a) Wieviel Komplex gibt es bei den menschlichen Proteinen bei einer Ausgangsproteinkonzentration von 10 nM für A und B? (2 Pkte)
- (b) Gibt es mehr oder weniger Komplexbildung bei den menschlichen Proteinen im Vergleich zu den kambrischen Proteinen bei einer Ausgangsproteinkonzentration von 10 nM für A und B (mit Erklärung)? (0.5 Pkte)
- (c) Erklären Sie auf zwei verschiedene Arten, wieso sich die freie Protein A Konzentration in Abhängigkeit von der Protein B Konzentration ändert? (2 Pkte)
6. Aus Versehen hat der Doktorand eine Messung bei 293 K gemacht mit menschlichem A (A_m) Protein und kambrischem B (B_k) Protein und eine Standardreaktionsenthalpie von -5 kcal/mol erhalten. Auch hat er eine Messung gemacht mit menschlichem B Protein (B_m) und kambrischem A Protein (A_k) und ebenfalls eine Standardreaktionsenthalpie von -5 kcal/mol erhalten. Der vergleichbar Wert für den rein kambrischen Komplex ist $\Delta_R H = -10 \text{ kcal/mol}$ und für den rein menschlichem Komplex $\Delta_R H = -8 \text{ kcal/mol}$. Berechnen Sie die Änderung der molaren Enthalpie $\Delta_R H$, die mit der folgenden Reaktion verbunden ist: $A_m B_k + A_k B_m \rightarrow A_m B_m + A_k B_k$ (2.5 Pkte) (Tipp: Nützen Sie der Satz von Hess)

3 Das Herz als Thermodynamisches System (12 Pkte)

Das Herz verändert wie eine Pumpe kontinuierlich den Druck, den es auf unser Blut ausübt. Während der Diastole, auch Entspannungs- und Füllphase genannt, fließt Blut in die Herzkammer, welches während der Systole wieder aus der Kammer herausgepresst wird. Ähnlich wie bei einem Verbrennungsmotor können wir das Herz als thermodynamisches System behandeln und mittels eines (p,V)-Diagramms darstellen, siehe Abbildung:



- Geben Sie die Formel für die Volumenarbeit an. (0.5 Pkt)
- Zeichnen Sie die Volumenarbeit des Herzens über einen Zyklus in obige Abbildung ein. (0.5 Pkt)
- Berechnen Sie die ungefähre Volumenarbeit, die ein Herz leistet in einer Stunde
 - bei einem Ruhepuls von 60 Schlägen pro Minute. (3 Pkte)
 - beim Joggen mit einem Puls von 120 Schlägen pro Minute. (0.5 Pkt)
 - Eine 100g Tafel Schokolade hat etwa 500 kcal. Wieviel Schokolade muss ich nach dem 1 stündigen Joggen mindestens essen um die verpuffte Energie des Herzens wegen dem Joggen dem Körper wieder zuzuführen, unter der Annahme dass das Herz einen Wirkungsgrad von 30% hat (falls Sie Aufgabe a und b nicht lösen konnten, nehmen Sie 2217 J für die verpuffte Energie an)? (2 Pkte)
 - Argumentieren Sie, wieso das so wenig ist. (0.5 Pkt)
- Carnot hat gezeigt, dass seine Carnot-Maschine der Prototyp jeder Maschine sei, zeigen Sie dies fürs Herz indem Sie die Abbildung verwenden. (2 Pkte)
- Unter der Annahme, dass das Herz eine Carnotmaschine ist, zeigen sie bei welchen Teilprozessen die grössten Wärmeflüsse passieren (mit Vorzeichen). (1.5 Pkte)
- Wieso ist der Carnot-Zyklus so wichtig für die Thermodynamik? (1.5 Pkte)