

Physikalische Chemie I

Prüfungstag 07.08.2019

Bitte beachten Sie

- Erlaubt sind 4 Seiten Zusammenfassung.
- Erlaubt ist ein Taschenrechner.
- Alle Hilfsmittel, die nicht explizit erlaubt sind, sind verboten!
- Ein Wörterbuch wird nicht als Hilfsmittel betrachtet.
- 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 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 Proteindichte | $\bar{\rho}_{Prot}$ | $1.4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ |
| durchschnittliche Lipiddichte | $\bar{\rho}_{Lipid}$ | $1.1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ |
| 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 |
| Svedberg | S | $1\text{S} = 10^{-13} \text{s}$ |
| Masseneinheit Dalton | Da | $1\text{Da} = 1.66 \times 10^{-27} \text{kg}$ |

1 Theorie (18 Punkte)

1. Aus welchen thermodynamischen Überlegungen ergibt sich die Existenz einer Gleichgewichtskonstante? (2 Pkte)
2. Aus welchen thermodynamischen Überlegungen ergibt sich der Satz von Hess? (2 Pkte)
3. Aus welchen thermodynamischen Überlegungen ergibt sich der 2. Hauptsatz der Thermodynamik? (2 Pkte)
4. Was wäre ein geeigneter Ansatz, um die ideale Gasgleichung abzuleiten? (2 Pkte)
5. Zeigen Sie, wieso der Carnot Zyklus als Prototyp aller zyklischen Maschinen gilt. (2 Pkte)
6. Wie kann man zeigen, dass Entropie eine Zustandsfunktion ist? (2 Pkte)
7. Was heisst, das System ist im Gleichgewicht? (2 Pkte)
8. Albert Einstein hat einmal erwähnt, dass die Theorie der Thermodynamik alle anderen Theorien (klassische Physik, Quanten Mechanik, etc) überdauern wird. Wieso? (2 Pkte).
9. Sie sind in den Ferien. Es ist sehr heiss in Ihrem Hotelzimmer. Sie kommen auf die Idee den Kühlschrank zu öffnen, damit es kälter wird. Was passiert (mit Argumentation)? (2 Pkte).

2 Thermische Maschine mit Sauerstoff/Wasserstoff (26 Pkte)

Wir betrachten eine thermische Maschine bestehend aus einem geschlossenen Zylinder in einem Temperaturbad mit $T = 400\text{K}$ liegend. In der vorliegenden Situation unterteilt der Kolben zwei gleichgrosse Kompartimente mit Volumen 1 l . Die Kolbenwand (Trennwand) sei am Anfang fixiert und undurchlässig. Im linken Kompartiment hat es 3.2 g gassförmiger Sauerstoffgas und im rechten Kompartiment hat es 0.8 g Wasserstoffgas (Annahme: beide Gase verhalten sich wie ideales Gas).

1. Machen Sie eine Zeichnung des beschriebenen Systems. (0.5 Pkte)
2. Was bedeutet die Annahme, dass beide Gase sich wie ideale Gase verhalten? (1 Pkt)
3. Wie gross ist die totale Energie des gesamten Zylinders? (1.5 Pkt)
4. Wie gross ist der Druckunterschied zwischen beiden Kompartimenten? (1.5 Pkte)

Jetzt wird die Arretierung gelöst und der Kolben (Wand) bewegt sich reversibel bei konstanter Temperatur nach rechts.

5. Berechnen Sie das Volumen in beiden Kompartimenten des Zylinders, sobald der Druck in beiden Kompartimenten gleich ist. (1.5 Pkte)
6. Was ist die Entropieänderung der Gase bei diesem Prozess? (mit Diskussion des Resultates) (2 Pkte)

7. Was macht die Entropie des gesamten Systems bei diesem Prozess (Zylinder und Temperaturbad)? (1 Pkt)
8. Was ist die Entropieänderung des Temperaturbades (Umgebung) bei diesem Prozess (1 Pkt)?
9. Braucht es einen speziell verstärkten Zylinder und Kolben für diese Maschine? (Tipp: Berechnen Sie den Druck der Kompartimente) (1.5 Pkte)
10. Wieviel Arbeit wurde geleistet und ist diese Arbeit maximal unter den gegebenen Umständen? (1.5 Pkte)
11. Welche zusätzlichen Prozessschritte müssten eingeführt werden, um aus dem beschriebenen System eine zyklische Maschine zu machen? (Tipp: Machen Sie dazu eine Zeichnung) (2 Pkte)
12. Wie könnten Sie den Wirkungsgrad bei der von Ihnen in Aufgabe 11 beschriebenen zyklischen Maschine maximieren? (1 Pkt)
13. Welche Veränderung würde in der gewonnenen Arbeit *i*) im Einzelschrittprozess, der in Aufgaben 5-10 behandelt wird, sowie *ii*) in der zyklischen Maschine erwartet, wenn man den Sauerstoff durch ein Vakuum ersetzen würde, während man die gleichen reversiblen Volumenänderungen im Wasserstoffgas durchführt. (verwenden Sie Aufgabe 10 und 12, um zu helfen). (1.5 Pkte)

Nun wird die Trennwand entfernt und Wasser wird nach folgendem Reaktionsmechanismus erzeugt:
 $O_2(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g)$

14. Mit was für einer von den Ausgangskonzentrationen unabhängigen Grösse kann man dieses System im Gleichgewicht beschreiben? (0.5 Pkte)
15. Schreiben Sie die Gleichgewichtskonstante K_p auf in Abhängigkeit der Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Stoffe. (1 Pkt)
16. Schreiben Sie die Gleichgewichtskonstante auf in Abhängigkeit der Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Stoffe bei $T = 200K$. (1 Pkt)
17. Füllen Sie die fehlenden Details im untenstehenden Phasendiagramm für Wasser so weit wie möglich aus. (1 Pkt)
(Das Phasendiagramm finden Sie im Prüfungsheft)
18. Die freie Standardreaktionsenthalpie der Reaktion bei Normalendruck und $25^\circ C$ ist gegeben durch $\Delta_R G^\circ = -237 \text{ kJ/mol}$. Was bedeutet dies qualitativ? (1 Pkt)
19. Die freie Standardreaktionsenthalpie der chemischen Reaktion $C_6H_{12}O_6 + O_2 \rightleftharpoons 6H_2O + 6CO_2$ ist $\Delta_R G^\circ = -2893 \text{ kJ/mol}$ bei Normalendruck.
 - (a) Können Sie mithilfe vom Prinzip des kleinsten Zwangs, erklären wieso $\Delta_R G^\circ$ kleiner ist für die Oxidation von Wasserstoffgas als für Glucose (mit Argumentation)? (1.5 Pkt)
 - (b) Welche der beiden beschriebenen Reaktionen (Oxidation von Glucose oder Wasserstoff) läuft schneller ab (mit Argumentation)? (1.5 Pkt)
 - (c) Wieviel mal mehr Arbeit können Sie generieren, bei $25^\circ C$ und Normalendruck, wenn Sie anstatt 1 mol Wasserstoff 1 mol Glucose oxidieren? (1 Pkt)

3 Pin1 Cis/Trans Isomerase (9.5 Pkte)

Pin1 ist eine Proline Cis/Trans Isomerase involviert in Krebs und andere Krankheiten. Die Bindung des Peptidliganden an Pin1 mit der Sequenz FFpSPR (pS für phosphoryliertes Ser) wird hier studiert.

1. Eine NMR Titration mit FFpSPR und Pin1 wurde bei 4 °C durchgeführt (siehe Abbildung 1).

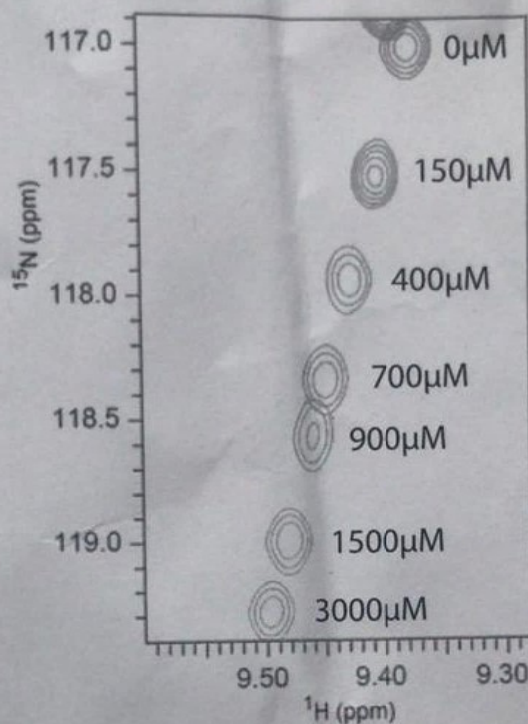


Abbildung 1 – NMR-Titration: Überlagerung des 2D [$^{15}\text{N}, ^1\text{H}$]-Korrelationspektrums, die die chemischen Verschiebungen einer einzelnen ^{15}N -markierten Aminosäure von Pin1 in der Nähe der Bindungsstelle als Funktion der Konzentration des nicht markierten Liganden (beschriftet neben jedem Peak) zeigt. Die Konzentration des markierten Pin1 Proteins wird bei 10 μM gehalten.

- (a) Tragen Sie die gemessenen chemischen Verschiebungen von ^{15}N gegen die Konzentration des Liganden im vorgegebenen x, y -Plot auf (bitte beschriften Sie die Achsen). (2 Pkte)
(Der x, y -Plot finden Sie im Prüfungsheft)
- (b) Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstante der Komplexbildung, indem Sie den Punkt Ihrer in Aufgabenteil a erhaltenen Titrationskurve mit ca. 50% Komplexbildung verwenden. (Tipp: Die Bewegung der ^{15}N chemischen Verschiebung ist direkt proportional zur Proteinmenge im ligandengebundenen Zustand. Sie können davon ausgehen, dass bei 3000 μM Ligand das Protein zu 100% im gebundenen Zustand ist.) (2 Pkte)
2. Welche Methode zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstante der Komplexbildung wäre besser, als anzunehmen, dass bei 3000 μM Ligand das Protein zu 100% im gebundenen Zustand ist. (0.5 Pkt)
3. Die in Abbildung 1 dargestellte NMR-Titration bei 4 °C ergibt einen Wert der Dissoziations-Gleichgewichtskonstante von 700 μM . Die gleiche Titration bei 25 °C ergibt einen Wert von 550 μM .
- (a) Bestimmen Sie die Standardreaktionsenthalpie und die Standardreaktionsentropie der Komplexbildung (2.5 Pkte).
- (b) Ist die Komplexbildung Entropie oder Enthalpie getrieben unter Standardbedingungen? (0.5 Pkte)
4. Was ist der Betrag der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}G^\circ$ für die Bindung von FFpSPR an Pin1 bei 25 °C? (1 Pkt)
5. Was wäre $\Delta_{\text{R}}G$ für die Bindung von FFpSPR an Pin1 bei 25 °C, wenn alle drei Komponenten (FFpSPR, Pin1 und der Pin1/FFpSPR-Komplex) in einem Gemisch bei jeweils 1mM vorliegen? (1 Pkt)