

Physikalische Chemie I

Prüfungstag 26.01.2019

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 Detergengzdichte	$\bar{\rho}_{Detergenz}$	$1.12 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
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_{P,H_2O}	$4190 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{kg}}$

1 Theorie (14 Punkte)

1. Wieso ist der Carnot-Zyklus so wichtig für die Thermodynamik? (2 Pkte)
2. Wieso gilt für eine chemische Reaktion in einem geschlossenen System unter isobar isothermen Bedingungen das Kriterium $\Delta_R G < 0$ für die Freiwilligkeit des Prozesses? (2 Pkte)
3. Wieso kann der Wirkungsgrad einer Maschine nie 100% sein? (2 Pkte)
4. Beschreiben Sie den 1. Hauptsatz der Thermodynamik sowohl für ein geschlossenes als auch ein abgeschlossenes System mit Worten (verwenden Sie Fachbegriffe)? (2 Pkte)
5. Wieso ist der reversible Verlauf eines Kreisprozesses, der Prozess mit der höchst möglichen Arbeitsgewinnung (oder kleinst mögliche Arbeiteverlust)? (2 Pkte)
6. Wieso besteht jede chemische Reaktion aus sowohl einer Vorwärts als auch Rückwärtsreaktion? (2 Pkte)
7. Wieso gibt es bei einer chemischen Reaktion eine Gleichgewichtskonstante? (2 Pkte)

2 Thermodynamik des Stresshormones CRF (22.5 Punkte)

Das Hormonprotein CRF (Corticotropin Releasing Factor) informiert eine Zelle Existenz von Stress durch Bindung an seinen G-Protein gekoppelten Rezeptor (CRF-R).

Der Reaktionsmechanismus sei $\text{CRF} + \text{CRF-R} \rightleftharpoons \text{CRF/CRF-R}$ Komplex. Bei einer Temperatur von 37°C und unter Standardbedingungen bindet CRF an seinen Rezeptor mit einer Gleichgewichtskonstante K_D von 22 nM (Tipp: $K_c = 1/K_D$). Dabei formt der in Lösung ungefaltete Ligand sich zu einer Helix im Komplex.

1. Mit was für einer von den Ausgangskonzentrationen unabhängigen Grösse kann man dieses System im Gleichgewicht beschreiben. Schreiben Sie die Formel dieser Grösse in Abhängigkeit der an der Reaktion beteiligten Stoffe. (1 Pkt)
2. Ist diese Reaktion unter Standardbedingungen freiwilliger Natur (mit Begründung)? (1 Pkt)
3. Wieviel nutzbare Arbeit könnten 1 mol Proteine bei der Komplexbildung leisten (1 Pkt)?
4. Die 3D Struktur des Komplexes zeigt zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken vom C-terminalen NH_2 des Liganden ausgehend. Eine Wasserstoffbrücke wirkt sich im Durchschnitt mit 2 kcal/mol stabilierend auf eine 3D Proteinstruktur aus.
 - (a) Wieviel schwächer wäre der K_D der Komplexbildung ohne die NH_2 Gruppe? (2 Pkte)
 - (b) Wie gross ist der exotherme Beitrag dieser beiden Wasserstoffbrücken (Machen Sie dazu die nötigen Annahmen)? (1.5 Pkte)
5. Die CRF Liganden sind in ihrer löslichen Form ungefaltete. Wegen einer eingeführten Lactam-Brücke bildet der Ligand Asstressin2B jedoch schon in seiner freien Form die für die Bindung wichtige Helix aus, was zu einem $K_D = 1 \text{ nM}$ führt.
 - (a) Argumentieren Sie mit Fachausdrücken, wieso dieser Ligand eine höhere Affinität für die Komplexbildung hat, als CRF. (1 Pkt)
 - (b) Argumentieren Sie, ob man diesen Ansatz oft anwenden kann? (0.5 Pkt)

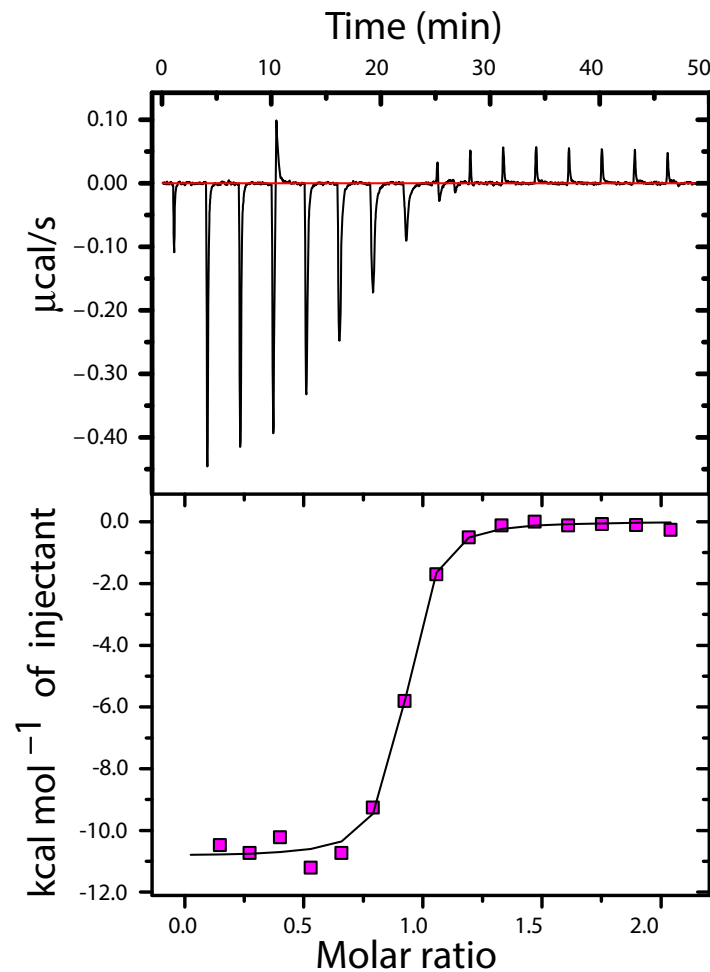


Abbildung 1: ITC-Daten für die CRF-Bindung an CRF-R. Die Probenzelle wird zunächst mit 300 μl von 150 μM CRF-R gefüllt. Jede Injektion erfolgt mit 10 μl 450 μM CRF. Die obere Grafik zeigt die Rohdaten für eine Serie von Injektionen CRF bei 37 °C als Funktion der Zeit. Das untere Feld zeigt die Wärmedifferenz für jede Injektion in Abhängigkeit vom kumulativen Molverhältnis von CRF zu CRF-R.

6. Mit Isotherme Titrationskalorimetrie (ITC) wurde die Komplexbildung zwischen CRF und CRF-R, respektive Astressin2B und CRF-R gemessen.
- Erklären Sie in einigen Worten die Funktionsweise der ITC und erklären Sie, was die Figur (Abbildung 1) zeigt (2 Pkte).
 - Sind die Reaktionen mit den in der Figur gezeigten Daten (bitte ankreuzen) (1 Pkt)
 - extensiv
 - intensiv
 - exotherm
 - endotherm
 - Wieso ändert sich die Menge der ausgetauschten Wärme mit der Konzentration des Liganden in Abbildung 1? (0.5 Pkt)
 - Aus den ITC Daten bekommt man für beide Liganden ein $\Delta_R H = -10 \text{ kcal/mol}$ und eine Gleichgewichtskonstante von 22 nM für CRF und 1 nM für Astressin2B. Berechnen Sie den Unterschied der Reaktionsentropie zwischen den beiden Liganden. (2 Pkte)
 - Interpretieren Sie die thermodynamischen Daten der beiden Liganden ausführlich. (1 Pkt)
 - Die gegebenen thermodynamischen Werte wurden bei 37 °C gemessen. Wenn man die Messungen bei 40 °C messen würde, würde Astressin2B noch besser oder weniger gut binden im Vergleich zu CRF (mit Erklärung)? (1 Pkt)
 - Wieviel Temperaturänderung würde beim ersten Titrationspunkt gemessen, falls das Gerät die Temperatur nicht kompensiert würde? (2 Pkte)

7. Es gibt zwei CRF Rezeptoren: CRF-R1 und CRF-R2. CRF bindet an CRF-R1 mit einer Affinität von 0.6 nM und an den CRF-R2 mit 22 nM. Astressin2B bindet jedoch an den CRF-R2 mit 1 nM und an den CRF-R1 mit 100 nM.
- Wieso ist dies möglich? Argumentieren Sie sowohl thermodynamisch als auch strukturbio-
logisch. (1 Pkt)
 - Der messende Doktorand hat eine detaillierte Messreihe zur Bestimmung der Bindungsaffinitäten mit Astressin2B und einem CRF-R gemacht. Er misst dabei das frei vorkommende (nicht an den Rezeptor gebundene) Astressin2B (mittels HPLC). Am Ende des Tages ist er sich nicht mehr sicher, welchen Rezeptor er verwendet hat (CRF-R1 oder CRF-R2). Darum gibt er nun dem Reagenzglas bestehend aus Astressin2B und dem Rezeptor den Liganden CRF dazu und misst wiederum die freie Menge von Astressin2B.
 - Der Doktorand findet, dass es mehr freies Astressin2B gibt als in den ersten Messungen (ohne das zusätzliche CRF). Kann er daraus schliessen, welchen Rezeptor im Reagenzglas anwesend ist? (1 Pkt)
 - Der Doktorand titriert weiter mit CRF und findet durch die Messung der Konzentration von freiem Astressin2B einen K_D von 22 nM. Welchen Rezeptor hat er verwendet und aufgrund welcher thermodynamischen Eigenschaften können Sie überhaupt eine Aussage machen? (2 Pkte)
 - Welche Hauptsätze der Thermodynamik verwendet der Doktorand bei diesem Experiment (mit Erklärung)? (1 Pkt)

3 Sauerstoff in einem geschlossenen System (15.5 Punkte)

Ein geschlossener Zylinder der in einem Temperaturbad mit $T = 60\text{K}$ liegt, ist durch eine Trennwand in zwei gleichgrosse Kompartimente mit Volumen 1 l aufgeteilt. Die Wand sei am Anfang fixiert und undurchlässig. Im linken Kompartiment hat es 0.25×10^{-3} mol O_2 und im rechten Kompartiment hat es 10^{-3} g H_2 .

- Machen Sie eine Zeichnung des beschriebenen Systems. (1 Pkt)
- Wieviele Atome und Moleküle hat es im ganzen System? (1 Pkt)
- Zeichnen Sie semiquantitativ das Phasendiagramm von Sauerstoff und zeigen Sie den Zustand des linken Kompartimentes ins Phasendiagramm (Tipp, der Tripelpunkt von Sauerstoff ist bei 54.4 K und 0.152 kPa). (3 Pkte)
- In welchem Aggregatzustand befindet sich der Sauerstoff im linken Kompartiment? (1 Pkt)
- Beschreiben Sie qualitativ und durch Eintrag in das Phasendiagramm den Prozess des linken Kompartimentes, wenn die Temperatur des Temperaturbades langsam auf 40 K gesenkt wird (1 Pkt)
- Berechnen Sie die innere Energie des linken Kompartimentes bei $T = 60\text{K}$. (1.5 Pkte)
- Berechnen Sie die Enthalpie des linken Kompartimentes bei $T = 60\text{K}$. (1.5 Pkte)
- Jetzt wird die Arretierung gelöst und die Wand bewegt sich reversibel bei konstanter Temperatur ($T = 60\text{K}$).
 - Wenn das System wieder im Gleichgewicht ist, welches Druck hat das linke Kompartiment nun? (2 Pkte)
 - Zeichnen Sie die Koordinaten des neuen Gleichgewichtes in das Phasendiagramm von Aufgabe 3, zeichnen Sie auch den Prozess ungefähr ein und wie nennt man diesen Prozess. (1.5 Pkte)
 - Beschreiben Sie qualitativ wie sich die Entropie des linken Kompartimentes in diesem Vorgang geändert hat? (1 Pkt)
 - Beschreiben Sie wie viel sich die gesamte Entropie (geschlossener Zylinder und Temperaturbad) geändert hat? (1 Pkt)