

Probeklausur Physikalische Chemie

Ausgabe 26.05.2008

Bitte beachten Sie für die richtige Prüfung

- Erlaubt sind alle schriftlichen Unterlagen, die Sie selbst mitgebracht haben
- Erlaubt ist ein normaler, nicht programmierbarer Taschenrechner
- 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 Klausur ist **1 Stunde**
- Für die Bestnote müssen nicht alle Aufgaben gelöst werden
- Am Anfang jeder Aufgabe finden Sie jeweils die dafür erreichbare Maximalpunktzahl

Folgende Größen könnten bei der Lösung der Aufgaben hilfreich sein:

Avogadro-Konstante	N_A	$6.02214 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$
Boltzmannkonstante	k_B	$1.38066 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$
Gaskonstante	R	$8.31451 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$
Erdbeschleunigung	g	$9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$
Elementarladung	e_0	$1.60218 \cdot 10^{-19} \text{C}$
Elektrische Feldkonstante	ϵ_0	$8.85419 \cdot 10^{-12} \frac{\text{C}}{\text{Vm}}$
Faraday-Konstante	F	$9.64853 \cdot 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
Viskosität von Wasser	η_{H_2O}	$0.9 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}$
durchschnittliche Proteindichte	$\bar{\rho}_{Prot}$	$1.4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
durchsch. spezif. Volumen eines Proteins	\bar{V}_{Prot}	$0.7 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$
durchschn. Gewicht einer Aminosäure	\bar{m}_{Prot}	115 Da
Masseneinheit Dalton	Da	1Da = $1.66 \cdot 10^{-27} \text{kg}$
Kreiszahl	π	3.14159...

1 Theorie (7 Points)

1. Beschreiben Sie in eigenen Worten den Unterschied zwischen dem 1. und 2. Fick'schen Gesetz im Detail. (1 Pkt)
2. Beschreiben Sie in eigenen Worten die theoretische Herleitung des 1. Fick'schen Gesetzes. (1 Pkt)
3. Beschreiben Sie in eigenen Worten eine Reaktion 1. Ordnung ohne Rückreaktion mittels der Reaktionsgeschwindigkeit. (0.5 Pkt)
4. Beschreiben Sie in eigenen Worten die theoretische Herleitung der Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion 1. Ordnung ohne Rückreaktion. (1.5 Pkt)
5. Die Flugzeit t wurde definiert als die mittlere Zeit eines Gas-Teilchenst zwischen zwei Kollisionen. t ist jedoch auch die mittlere Zeit bis zur nächsten Kollision eines Gas-Teilchens, das soeben während einer Zeit t kollisionsfrei war. Wie kann das sein? (1 Pkt).
6. Beschreiben Sie in eigenen Worten die Goldmangleichung im Detail und setzen Sie diese in Bezug zur Nernst-Planck Gleichung. (1 Pkt)
7. Beschreiben Sie in eigenen Worten die theoretische Herleitung der Goldmangleichung. (1 Pkt)

2 Methanolvergiftung (6 Points)

Dass Methanol giftig ist, liegt zu einem wesentlichen Teil nicht an seiner direkten Wirkung, sondern vielmehr an seiner Umwandlung zum deutlich giftigeren Formaldehyd durch das Enzym Alkoholdehydrogenase (ADH) in der Leber. Dieses Enzym baut auch Ethanol und verschiedene andere Alkohole ab. Da Ethanol als Substrat von ADH bevorzugt umgesetzt wird, kann man Methanolvergiftungen durch die Verabreichung von Ethanol behandeln. Gehen Sie bei den folgenden Aufgaben davon aus, dass der Alkoholabbau ausschliesslich durch ADH in der Leber stattfindet.

1. Wenn Methanol sich besser in Zellmembranen löst als in wässrigen Medien, und die Methanolkonzentration innerhalb der Leberzellen kleiner ist als ausserhalb, wie sieht dann der Konzentrationsverlauf von Methanol auf beiden Seiten der Membran und innerhalb der Membran qualitativ aus? Wie würde dieser Konzentrationsverlauf für Stoffe aussehen, die sich schlechter in der Membran lösen als in wässrigen Medien? (1.5 Pkt.)
2. Berechnen Sie den Fluss J (nicht die Flussdichte Φ !) von Methanol in die Leberzelle bei einer Konzentration von 10.7 mM ausserhalb der Zelle und vernachlässigbar kleiner Methanolkonzentration innerhalb der Zelle (Zellradius $r = 3\mu\text{m}$). Nehmen Sie ferner an, dass der Permeabilitätskoeffizient der Membran für Methanol ca. $2.00 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ beträgt. (1.5 Pkt.)

3. Wie gross muss die Konzentration an Ethanol in einer Leberzelle sein, damit die Abbaugeschwindigkeit des Ethanols (in Abwesenheit von Methanol) durch ADH 95% ihres Maximalwertes erreicht? Die Michaelis-Menten-Konstante K_M für den Abbau von Ethanol durch ADH beträgt 0.05 mM. (1.5 Pkt)
4. In einem Experiment mit einer Substrat-(Ethanol-)Konzentration $[S] = K_M$ misst man eine Reaktionsgeschwindigkeit von $v = 2.4 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$. Wie gross ist die maximale Reaktionsgeschwindigkeit für den Ethanolabbau durch ADH? Wie gross ist die Konzentration von ADH, wenn $k_2 = 30 \frac{1}{\text{s}}$ ist? (1.5 Pkt)

3 Transport durch Membranen (6 Points)

Die Plasmamembran einer Zelle (bei 37°C) mit einem Volumen von $900 \cdot 900 \mu\text{m}^3$ besitze 1000 Ca^{2+} -Kanäle. In geschlossenem Zustand sei die Membran nicht permeabel für Ca^{2+} . Wenn die Kanäle geöffnet sind, können durch jeden Kanal pro Sekunde 10^6 Calciumionen transportiert werden. Die Ca^{2+} -Konzentration in der Zelle sei $[\text{Ca}^{2+}]_i = 150 \text{ nM}$, die Konzentration aussen $[\text{Ca}^{2+}]_a = 100 \text{ mM}$ und damit sehr viel grösser (praktisch konstant).

1. Wie gross ist die Gesamtflussdichte an Calciumionen? Gehen Sie von einer annähernd kugelförmigen Zelle aus. (1.5 Pkt)
2. Wie lange müssen die Kanäle geöffnet sein, um $[\text{Ca}^{2+}]_i$ auf 3 mM ansteigen zu lassen? (1.5 Pkt)
3. Nehmen Sie nun an, dass die Membran vollständig permeabel für Ca^{2+} ist. Die Konzentration im Inneren stellt sich im Gleichgewicht auf 1 mM ein (die Aussenkonzentration sei unverändert). Wie gross muss dann die Potentialdifferenz an der Membran sein? (1.5 Pkt)
4. Wenn das gemessene Membranpotential $V = \phi_i - \phi_a = -0.010 \text{ V}$ ist, welche Energie muss dann bei den Konzentrationenverhältnissen aus dem vorigen Aufgabenteil aufgewendet werden, um ein Ca^{2+} -Ion aus der Zelle zu befördern? (1.5 Pkt)

4 Diffusion des Proteins BPTI (5 Points)

Nukleare Magnetresonanz (NMR) kann benutzt werden um die Diffusionskonstante eines Proteins zu bestimmen. Dazu wird die Intensität S des NMR Signals des Proteins bei einer Temperatur von $T = 35^\circ\text{C}$ bestimmt. Die Intensität dieses Signals nimmt dabei während des Zeitintervalls Δt_D aufgrund von Diffusion ab. Der zu Grunde liegende Prozess kann durch die folgende Beziehung beschrieben werden:

$$S = S_0 e^{-\gamma^2 \tau^2 G^2 \Delta t_D}$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis der Protonen ist ($\gamma = \gamma_{\text{Prot}} = 26.7519 \cdot 10^7 \frac{\text{rad}}{\text{T} \cdot \text{s}}$), τ die Dauer des magnetischen Gradienten (in unserem gemessenen Beispiel ist $\tau = 4 \text{ ms}$), und G die Stärke des magnetischen Gradienten (in unserem Beispiel ist $G = 50 \cdot 10^{-5} \frac{\text{T}}{\text{cm}}$). Die gemessene Abnahme nach der Zeit $\Delta t_D = 1 \text{ s}$ beträgt 50%.

1. Berechnen Sie aus den experimentellen Daten die Diffusionskonstante des Proteins. (1 Pkt)
2. Das Protein besteht aus 60 Aminosäureresten. Ist es ein Monomer?
Wieso stimmt der experimentell ermittelte Wert nicht exakt mit dem theoretisch gerechneten überein? (1.5 Pkt)
3. Um welchen welchen Wert würde das Signal beim gleichen NMR Experiment abnehmen, wenn man Glucose anstelle von eines Proteins verwenden würde?
(Schätzen Sie den Radius von Glucose durch eine Zeichnung ab oder benutzen Sie das Molekulargewicht von Glucose). (1 Pkt)
4. Die Diffusion des Proteins in einer Zelle beträgt $D_{\text{cell}} = 3 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$.
Wieso diffundiert das Protein langsamer in einer Zelle als in vitro? (0.5 Pkt)
5. Wie gross ist die mittlere freie Weglänge des Proteins in der Zelle? (1 Pkt)
6. Wie lange braucht ein einzelnes Protein im Mittel um eine Zelle mit Radius $5 \mu\text{m}$ zu durchqueren (Nehmen Sie dabei an, dass die Zelle 1 dimensional ist). (1 Pkt)