

Klausur Physikalische Chemie

Prüfungstag 26.01.2009

Bitte beachten Sie

- Erlaubt sind alle schriftlichen Unterlagen, die Sie selbst mitgebracht haben.
- Erlaubt ist ein 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.
- Der Weg ist das Ziel; daher wird der Weg und nicht nur das Ergebnis bewertet.
- Kommentieren Sie bitte ihre Ansätze.
- 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.

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	$9.64853 \cdot 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
Dichte von Wasser	ρ_{H_2O}	$998 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
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}	$0.73 \pm 0.02 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$
Svedberg	S	$1\text{S} = 10^{-13} \text{s}$
Masseneinheit Dalton	Da	$1\text{Da} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{kg}$
Kreiszahl	π	3.14159...

1 Theorie (5 Punkte)

1. Beschreiben Sie in eigenen Worten die Michaelis-Menten-Gleichung im Detail (inklusive Herleitung)! (1 Pkt.)
2. Beschreiben Sie in eigenen Worten den Unterschied zwischen dem 1. und 2. Fick'schen Gesetz im Detail! (1 Pkt.)
3. Beschreiben Sie in eigenen Worten das Hagen-Poiseulle Gesetz (inklusive Herleitung)! (1 Pkt.)
4. Beschreiben Sie mit eigenen Worten die Goldmangleichung und vergleichen Sie diese mit der Nernst-Planck Gleichung! (1 Pkt.)
5. Zeigen Sie auf weshalb die Diffusion von Teilchen ein statistischer Prozess ist. (1 Pkt.)

2 Ideale Gasteilchen und ihre Eigenschaften (6 Punkte)

Die Wärmeleitfähigkeit von N_2 bei einer Temperatur von $T = 300\text{ K}$ und einem Druck von $p = 1\text{ atm}$ beträgt $\kappa = 0.029 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{m}\cdot\text{s}}$. Die Viskosität von N_2 unter entsprechenden Bedingungen ist $\eta = 0.016 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}\cdot\text{s}$.

1. Wie gross ist der Stossquerschnitt von N_2 unter der Annahme eines idealen Gases? (1.5 Pkt.)
2. Berechnen Sie aus dem Stossquerschnitt ($\sigma = 4.61 \cdot 10^{-15}\text{ cm}^2$; in Aufgabenteil 1 ermittelt) von N_2 den Molekülradius? (0.5 Pkt.)
3. Vergleichen Sie die Wärmeleitfähigkeit von N_2 bei einem Druck von $p = 100\text{ atm}$ mit dem entsprechenden Wert bei $p = 1\text{ atm}$ und erklären Sie! (1 Pkt.)
4. Berechnen Sie aus der Wärmeleitfähigkeit und der Viskosität von N_2 die Boltzmannkonstante! Wieso ist der ermittelte Wert nicht exakt? (1 Pkt.)
5. Der Atomradius von Ar ist um den Faktor $\sqrt{2}$ kleiner als der Molekülradius für N_2 . Wie gross ist die Wärmeleitfähigkeit von Ar? (1 Pkt.)
6. ^{15}N ist ein wichtiges Isotop für die Strukturbiologie. Bei der Gewinnung von $^{15}\text{N}_2$ aus der Luft wird dieses Isotop von den $^{14}\text{N}_2$ durch den Prozess der so genannte Thermophorese getrennt. Dabei wird die Luft einem Temperaturgradienten ausgesetzt, Argumentieren Sie mit Hilfe der Driftgeschwindigkeit und der Brownschen Molekularbewegung, wie die Auftrennung von $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$ funktioniert! (1 Pkt.)

3 Membran- und Membranproteineigenschaften (7 Punkte)

In der nachfolgenden Aufgabe behandeln wir das kugelförmige Membranprotein p75 mit einem Radius von $r = 4 \text{ nm}$, das sich in einer Lipidmembran mit einer Dichte von $\rho = 1100 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, bei einer Temperatur von $T = 300 \text{ K}$, befindet.

1. Die Viskosität einer Lipidmembran wurde in einem Ostwald Viskosimeter mit einer Viskosimeterkonstante von $K = 2.38 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$ ermittelt. Die Durchlaufzeit der Lipidlösung beträgt 400 s . Wie gross ist die Viskosität der Lipidlösung? (0.5 Pkt.)
2. Wie gross ist der Diffusionskoeffizient des Lipids in der Membranebene bei einer Temperatur von $T = 300 \text{ K}$?
 - (a) Zeichnen Sie schematisch einen Querschnitt durch eine Membran, bestehend aus zwei Lipidmoleküle und beschriften Sie deren Ausdehnung in Meter. (1 Pkt.)
 - (b) Berechnen Sie den Diffusionskoeffizienten des Lipids unter der Annahme, dass dieses ein sphärisches Molekül ist. (0.5 Pkt.)
3. Wie lange dauert es bis ein Lipidmolekül im Mittel das Quadrat einer Strecke von $1 \mu\text{m}$ zurückgelegt hat? Verwenden Sie den in Aufgabenteil 2 berechneten Diffusionskoeffizienten unter der Annahme, dass die Diffusion eindimensional ist. Wenn Sie keinen Wert erhalten haben, können Sie mit $D = 1.10 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ weiterrechnen. (0.5 Pkt.)
4. Wie gross ist die Diffusionskonstante des kugelförmigen Membranproteins p75 mit Radius $r = 4 \text{ nm}$ in der oben genannten Lipidmembran mit einer Viskosität $\eta = 0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ bei einer Temperatur von $T = 300 \text{ K}$? (0.5 Pkt.)
5. Das Membranprotein p75 befindet sich in einem Monomer-Dimer Gleichgewicht. Nach Zugabe von Cholesterol wird dieses Gleichgewicht gestört, da die Reaktion diffusionskontrolliert ist.
 - (a) Schreiben Sie einen möglichen Reaktionsmechanismus unter Berücksichtigung der Rückreaktionen auf. (0.5 Pkt.)
 - (b) Bestimmen Sie die Ordnung der drei Einzelreaktionen. (0.5 Pkt.)
 - (c) Schreiben Sie alle gekoppelten Differentialgleichungen auf, die die Reaktion beschreiben. (1 Pkt.)
 - (d) Wie gross ist die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit der Dimer-Bildung bei der Zugabe von Cholesterol, das die Viskosität der Membran um 50% erhöht? (0.5 Pkt.)
 - (e) Berechnen Sie die Reaktionsgeschwindigkeit für die Dimer-Bildung falls der Prozess diffusionskontrolliert ist. (0.5 Pkt.)
 - (f) Wie viel monomeres p75 liegt 0.5 s nach der Zugabe von Cholesterol, das die Viskosität der Membran um 50% erhöht, vor? Nehmen Sie an, dass die Rückreaktion vernachlässigt werden kann, und dass die Monomerkonzentration in Abwesenheit von Cholesterol $1 \mu\text{Mol}$ beträgt. (1 Pkt.)

4 Calmodulin Kinetik (7 Punkte)

Durch die Bindung von 4 Ca^{2+} Ionen an Calmodulin wird 1 Calmodulin aktiviert und bindet an eine Kinase, die nach der Komplexbildung mit Calmodulin und durch Verwendung von $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP}$ sich selbst phosphoryliert, um aktiviert zu werden.

1. Schreiben Sie einen möglichen Reaktionsmechanismus auf. (1 Pkt.)
2. Welche Reaktionsordnung haben die Teilreaktionen? (0.5 Pkt.)
3. Schreiben Sie die acht kinetischen Differentialgleichungen (von denen zwei identisch sind) auf. Nehmen Sie dazu an, dass keine Rückreaktionen stattfinden. (2 Pkt.)

Die obige Reaktion kann nur ablaufen, wenn sich die Ca^{2+} Kanäle öffnen, was nur passiert, wenn die Zelle depolarisiert wird. Das Membranpotential der Zelle wird durch Kalium- und Natrium-Ionen hervorgerufen. Typische Konzentrationen inner- bzw. ausserhalb der Zelle sind dabei $n_i(\text{Na}^+) = 15 \text{ mM}$, $n_a(\text{Na}^+) = 145 \text{ mM}$, $n_i(\text{K}^+) = 137 \text{ mM}$ und $n_a(\text{K}^+) = 4 \text{ mM}$ bei einer Temperatur von $T = 37^\circ \text{ C}$. Na^+ - und K^+ - Ionen haben ähnliche Diffusionskonstanten von $D_{\text{Na}^+} = 1.3 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ und $D_{\text{K}^+} = 1.95 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$.

4. Berechnen Sie das Membranpotential der gegebenen Zelle im Gleichgewicht unter der Annahme, dass die Ionen eine ähnliche Lipidlöslichkeit und damit einen ähnlichen Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und der Membran besitzen. (1 Pkt.)
5. Wie kann die gegebene Zelle depolarisiert werden? (mit Rechnung: 1.5 Pkt.)

Durch analytische Ultrazentrifugation wurde der Sedimentationskoeffizient einer 54 kDa schweren Kinase bei einer Temperatur von $T = 300 \text{ K}$ zu $s = 14 \text{ S}$ und die Diffusionskonstante zu $D = 2.0 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ bestimmt.

6. In welchem oligomeren Zustand befindet sich die Kinase? (1 Pkt.)