

Klausur Physikalische Chemie

Prüfungstag 12.02.2010

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.
- Zu jeder Rechnung gehört eine Einheitenkontrolle. Sollte diese fehlen kann nicht die volle Punktzahl erzielt werden.

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	$8.31451 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$
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 Lipiddichte	$\bar{\rho}_{Lipid}$	$1.1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
durchschnittliche Proteindichte	$\bar{\rho}_{Prot}$	$1.4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
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	1S = 10^{-13} s
Masseneinheit Dalton	Da	1Da = $1.66 \cdot 10^{-27}$ kg

1 Theorie (6 Pkt.)

1. Beschreiben Sie in eigenen Worten den Prozess der Wärmeleitung im Detail (inklusive Herleitung). (1 Pkt)
2. Was ist der Unterschied zwischen einer Mizelle und einer Bizelle? Schlagen Sie vor, wie man eine Bizelle herstellen könnte. (1 Pkt)
3. Beschreiben Sie in eigenen Worten die Stokes-Einstein Gleichung im Detail (inklusive Herleitung). (1 Pkt)
4. Beschreiben Sie in eigenen Worten den Transport von Substanzen durch die Membran mittels des Permeabilitätskoeffizienten im Detail (inklusive Herleitung). (1 Pkt)
5. Erklären Sie mittels der Gouy-Chapman Theorie wieso die Wechselwirkungen zwischen Proteinen salzabhängig sein können. (1 Pkt)
6. Beschreiben Sie in eigenen Worten die Arrhenius-Gleichung. (1 Pkt)

2 Aminoacyl-Transfer RNA Synthetasen (14 Pkt.)

Die Aminoacyl-Transfer RNA Synthetase katalysiert aus der Transfer-RNA (tRNA) und der freien Aminosäure (AS) die Formation von Aminoacyl-Transfer RNA (As-tRNA) unter Verbrennung von ATP nach AMP.

1. Schreiben Sie einen möglichen Reaktionsmechanismus auf. (1 Pkt)
2. Welche Reaktionsordnungen haben die Teilreaktionen (0.5 Pkt)
3. Stellen Sie die kinetischen Differentialgleichungen für die obige Reaktion auf. (1 Pkt)

Eine genauere Analyse des Reaktionsmechanismus zeigt, dass die obige Reaktion ein Zwei-Schritt-Prozess ist. Die Aminoacyl-Transfer RNA Synthetase formt dabei einen Zwischenzustand bestehend aus Synthetase – Aminosäure – AMP Komplex.

4. Schreiben Sie, ausgehend von diesen Informationen, einen neuen möglichen Reaktionsmechanismus auf. (1 Pkt)
5. Welche Reaktionsordnungen haben die Teilreaktionen (0.5 Pkt)
6. Welchen Tatsache kann man verwenden um die Reaktion formal zu einer enzymkinetischen Reaktion 2. Ordnung zu machen? Schreiben Sie den möglichen Reaktionsmechanismus auf (1 Pkt)

Hinweis : Wenn Sie sich bezüglich Ihres bisherigen Ansatzes nicht sicher sind, können Sie hier neu beginnen. Starten Sie mit der Michaelis-Menten-Gleichung, und überlegen Sie was Substrat und was Enzym ist. ACHTUNG: diesen Hinweis sollten Sie nur dann verwenden wenn Sie nicht wissen, wie genau die obigen Gleichungen aussehen könnten. Ansonsten benutzen Sie bitte Ihren bisherigen Ansatz.

7. Schreiben Sie alle kinetischen Differentialgleichungen auf, die aus dem von Ihnen gemachten Ansatz in Aufgabenteil 6. (bzw. dem neuen Ansatz) resultieren. (1.5 Pkt)

Der Prozess ohne tRNA kann auch experimentell gemessen werden. Daher soll im Folgenden nur die erste Teilreaktion der Synthetase betrachtet und der tRNA-Teil weglassen werden.

8. Durch analytische Ultrazentrifugation wurde der Sedimentationskoeffizient von der Synthetase bei $T = 300 \text{ K}$ in Wasser zu $s = 5.1 \text{ S}$ und die Diffusionskonstante zu $D = 5.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmt.
(a) Berechnen Sie das Molekulargewicht der Synthetase. (0.5 Pkt)

- (b) In welchem molekularen Zustand befindet sich die 938 Aminosäuren lange Synthetase? (0.5 Pkt)
9. Die Synthetase hat eine Michaelis-Menten Konstante von $K_m = 0.9 \text{ mM}$ und ein k_{cat} von 7.6 1/s . Berechnen sie die maximale Reaktionsgeschwindigkeit v_{max} (in Einheiten von $[\text{nM}/\text{min}]$) bei einer Synthetasekonzentration von $c_{\text{Syn}} = 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{l}}$ und einer Aminosäurenkonzentration von $c_{\text{As}} = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. (1 Pkt)
10. Wie viel Mol Aminosäure wird pro Minute bei einer Synthetasekonzentration von $c_{\text{Syn}} = 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{l}}$ und einer Aminosäurenkonzentration von $c_{\text{As}} = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ zu Beginn der Reaktion gespalten (verwenden Sie die unter Aufgabenteil 9. gegebenen Werte für K_m und k_{cat})? (0.5 Pkt)
11. Wie gross ist die Umsatzrate der Synthetase wenn man annimmt, dass Substrat, Aminosäuren und ATP im Überschuss vorliegen? (0.5 P)
12. Ist der Prozess diffusionskontrolliert? Nehmen Sie dazu an, dass der Prozess bei sehr kleiner Substratkonzentration stattfindet. (1 Pkt)
13. Die Mutation His45Asn der Synthetase führt dazu, dass sich k_{cat} ohne Änderung der Michaelis-Menten Konstante K_m auf den neuen Wert $k'_{\text{cat}} = 0.003 \text{ 1/s}$ verringert. Um wie viel verändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit und die Dissoziationskonstante der Reaktion im Vergleich zum Wild-Typ? (1 Pkt)
14. Erklären sie mit Hilfe der Theorie des Übergangszustandes, was die Mutation His45Asn bei der Reaktion der Synthetase bewirkt (qualitative und quantitative). (1.5 Pkt)
15. Argumentieren Sie aus struktureller Sicht wie die Mutation die Verlangsamung der Reaktion verursachen könnte. (0.5 Pkt)

3 Membranpotential einer Herzmuskelzelle (5 Pkt)

Das Membranpotential einer Herzmuskelzelle wird hauptsächlich durch Kalium, Natrium und Chlorid Ionen hervorgerufen. Typische Konzentrationen im Inneren bzw. ausserhalb der Zelle sind dabei $c_{\text{Na}^+}^i = 15 \text{ mM}$, $c_{\text{Na}^+}^a = 145 \text{ mM}$, $c_{\text{K}^+}^i = 137 \text{ mM}$, $c_{\text{K}^+}^a = 4 \text{ mM}$, $c_{\text{Cl}^-}^i = 5 \text{ mM}$ und $c_{\text{Cl}^-}^a = 116 \text{ mM}$. Die Temperatur des menschlichen Körpers kann als $T = 37^\circ\text{C}$ angenommen werden.

1. Wie gross ist das Membranpotential V_m der ruhenden Herzmuskelzelle, wenn für alle Ionensorten eine nahezu gleiche Permeabilität angenommen wird? (1 Pkt)
2. Wie lautet die vereinfachte Goldman-Gleichung zur Beschreibung eines Chlorid-sensitiven Ionenkanals? (0.5 Pkt)
3. Berechnen Sie das Membranpotential V_m unter der Annahme eines Na^+ - spezifischen Kanals. (1 Pkt)
4. Beim Kontrahieren des Herzmuskels öffnet sich ein Natrium - sensitiver Ionenkanal, durch den Natriumionen in die Zelle strömen. Dadurch wird das Membranpotential innerhalb etwa 1 ms auf $V_m = +30 \text{ mV}$ gebracht. Geben Sie einen Ausdruck für das Membranpotential V_{m,Na^+} in Abhängigkeit von der Änderung der Na^+ - Konzentration Δc an. (1 Pkt)
5. Berechnen Sie die neue Konzentration an Na^+ - Ionen in der Zelle nach der Öffnung des Kanals. (1.5 Pkt)

Viel Glück !!!