

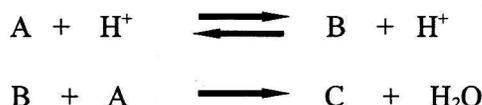
Wiederholungsklausur Physikalische Chemie I,

für Studierende der Biochemie, Biologie und des Lehramtes (3. Sem)

24.3.2012, 10:00-12:00

1. Aufgabe: (20 Punkte)

Eine säurekatalysierte biochemische Reaktion laufe nach folgendem Reaktionsschema ab:



Dabei kann die Bildung des reaktiven Zwischenprodukts B als geschwindigkeitsbestimmend angenommen werden.

- Formulieren Sie das Geschwindigkeitsgesetz jeweils für das Zwischenprodukt B und Endprodukt C dieser komplexen biochemischen Reaktion.
- Erläutern Sie kurz die Begriffe Elementarreaktion und Molekularität einer Reaktion. Bestimmen Sie dann die Molekularität der biochemischen Reaktion.
- Leiten Sie unter Verwendung einer geeigneten Näherung einen Ausdruck für die Konzentration des Zwischenproduktes B her. Wie nennt sich diese Näherung und welche Bedingung muss zu ihrer Gültigkeit für die Geschwindigkeitskonstanten gelten?
- Leiten Sie hieraus einen Ausdruck für die Bildungsgeschwindigkeit von Produkt C her.
- Skizzieren Sie die Konzentrationsprofile der Reaktionsteilnehmer A, B und C unter Berücksichtigung der Gültigkeit der Näherung aus 1 c).

2. Aufgabe: (20 Punkte)

Mit Hilfe der im Jahre 1916 von Irving Langmuir veröffentlichten Langmuir-Isotherme kann die Adsorption von Molekülen an Oberflächen beschrieben werden.

- Geben Sie die Gleichung für die Langmuir-Isotherme in Abhängigkeit des Partialdrucks p_A an und tragen Sie deren charakteristische Größen in ein schematisches Diagramm ein. Erläutern Sie die physikalische Bedeutung der aufgetragenen Größen.
- Wie verändert sich diese Gleichung im Grenzfall kleiner bzw. großer Partialdrücke?
- Geben Sie ein typisches Reaktionsschema für den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus an.
- Unter der Annahme, dass das aktive Zentrum eines Enzyms als eine solche Oberfläche betrachtet werden kann, kann seine Reaktionskinetik als eine durch die Produktbildung

gestörte Langmuir-Adsorption betrachtet werden. Geben Sie das von Leonor Michaelis und von Maud Menten im Jahre 1913 veröffentlichte Gesetz an und tragen Sie das funktionale Verhalten der charakteristischen Größen sowie Konstanten in einer einfachen schematischen Darstellung auf.

- e) Wie lassen sich die Konstanten in der Praxis präzise bestimmen? Formulieren Sie hierzu das Michaelis-Menten-Gesetz geeignet um und zeigen Sie anhand einer Skizze wie die Konstanten auf diese Weise ermittelt werden können.

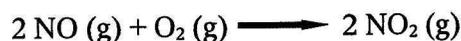
3. Aufgabe: (15 Punkte)

Die Entropie ist die Zustandsgröße, welche Prozesse in abgeschlossenen Systemen geeignet beschreibt. Dagegen beschreibt die Helmholtz-Energie geeignet isochor-isotherme Prozesse.

- Definieren Sie die Helmholtz-Energie A und geben Sie das totale Differential dieser Zustandsgröße an.
- Beweisen Sie unter Verwendung des Satzes von Schwarz die Volumenabhängigkeit der Entropie $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}$. Begründen Sie, warum der Satz von Schwarz hier verwendet werden kann.
- Zeigen Sie, dass die innere Energie eines idealen Gases vom Volumen unabhängig ist, hingegen die innere Energie eines Van-der-Waals-Gases vom Volumen abhängt.
- Geben Sie die statistische Definition der Entropie an und erläutern Sie die physikalische Bedeutung der darin enthaltenen Größen.

4. Aufgabe: (15 Punkte)

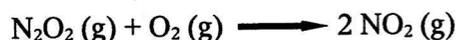
Die Oxidation von Stickstoff(II)oxid ist nach dem Experiment eine Reaktion pseudo-dritter Ordnung, gemäß:



Eine mögliche Erklärung für diesen Befund ist, dass die Reaktion aus einem einzigen einfachen Schritt, an dem drei Moleküle beteiligt sind, besteht. Eine andere Möglichkeit ist, dass die Reaktion einen komplizierten Mechanismus aufweist, d.h. eine vorgelagerte Gleichgewichtsreaktion:



gefolgt von einer Folgereaktion:



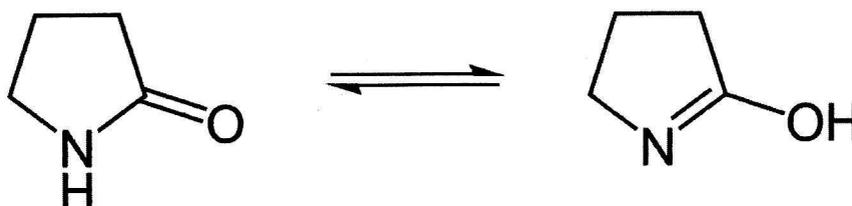
Berücksichtigen Sie, dass die Hinreaktion des vorgelagerten Gleichgewichts sowie die Produktbildungsreaktion eine Reaktion 2. Ordnung ist. Hingegen ist die Rückreaktion des vorgelagerten Gleichgewichts eine Reaktion 1. Ordnung.

- Warum ist der kompliziertere Mechanismus plausibler? Begründen Sie Ihre Antwort physikalisch.
- Leiten Sie unter Verwendung der Näherung des quasi-stationären Zustandes für das reaktive Zwischenprodukt N_2O_2 einen Ausdruck für dessen Konzentration her.

c) Leiten Sie dann einen Ausdruck für die Produktbildungsgeschwindigkeit her.

5. Aufgabe: (15 Punkte)

Lactame sind cyclische Amide von Aminocarbonsäuren, die eine 1-Azacycloalkan-2-on-Struktur aufweisen. Das sog. γ -Lactam steht über folgende Tautomerisierungsreaktion mit dem entsprechenden Lactim im Gleichgewicht:



- Formulieren Sie unter Verwendung der 4. Gibbsschen Fundamentalgleichung die Gleichgewichtsbedingung für die obige Reaktion.
- Leiten Sie einen Ausdruck für die chemischen Potentiale der beiden Tautomere her, unter der Annahme, dass die Reaktion isobar und isotherm abläuft.
- Leiten Sie für diese Tautomerisierungsreaktion, mit Hilfe der Gleichung für die Aktivitätsabhängigkeit des chemischen Potentials $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$ und der in Teilaufgabe 5b) hergeleiteten Gleichgewichtsbedingung, einen Ausdruck für die Abhängigkeit der Massenwirkungskonstante von der Gibbsschen Reaktionsenergie $\Delta_R G^\ominus = \sum_i \nu_i \mu_i^\ominus$, wobei ν_i den stöchiometrischen Koeffizienten des Stoffes i darstellt, her.

6. Aufgabe: (15 Punkte)

In der folgenden Tabelle sind die experimentellen Messergebnisse für den zeitlichen Konzentrationsverlauf der alkalischen Hydrolyse von Nitrobenzoesäure-Ethylester (NBEE) angegeben. Die Reaktionsordnung kann dabei durch die Halbwertszeit-Methode bestimmt werden.

t/s	c(NBEE)/10 ⁻² M
0	5,00
100	3,55
200	2,75
300	2,25
400	1,85
500	1,60
600	1,48
700	1,40
800	1,38

- Erklären Sie die Bedeutung der Halbwertszeit und leiten Sie einen Ausdruck für diese Größe für den Fall einer Reaktion erster Ordnung her.

- b) **Bestimmen Sie schließlich die Reaktionsordnung mit Hilfe der Halbwertszeitmethode. Tragen Sie hierzu die Messwerte der Konzentration als Funktion der Zeit auf und bestimmen Sie zu 5 verschiedenen Zeitpunkten die Halbwertszeiten. Entscheiden Sie anhand einer geeigneten Auftragung der Halbwertszeiten, ob die Reaktion erster Ordnung oder zweiter Ordnung ist.**

Konstanten: Gaskonstante $R=8.31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, Avogadro-Konstante $N_A=6.02205 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, Boltzmann-Konstante $k_B=1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, $m_e=1.66056 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, 1 Dalton = $1.6601 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Hinweis: 2. Wiederholungsklausur PC1, Regulärer Termin am Ende des nachfolgenden Wintersemesters