

Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9-356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

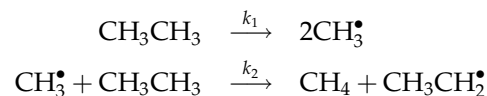
Übungsblatt 20

30. 11. 2004

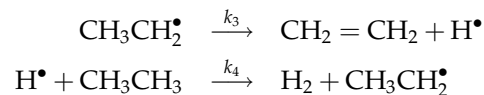
Aufgabe 20.1

Für die Abspaltung von H_2 aus Ethan bei hohen Temperaturen wird folgender Radikalmechanismus vorgeschlagen:

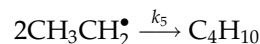
Startreaktionen:



Kettenreaktionen:



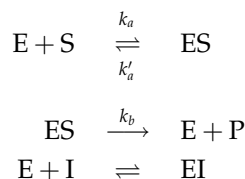
Abbruchreaktion:



- Stellen Sie für die Radikale und das gewünschte Produkt Ethen die Geschwindigkeitsgesetze auf.
- Wenden Sie auf die nur in geringen Mengen auftretenden Radikale das Bodensteinsche Stationaritätsprinzip an und berechnen Sie damit einen Ausdruck für die Bildungsgeschwindigkeit von Ethen, der nur von der Ethankonzentration abhängt.

Aufgabe 20.2

Eine Enzymreaktion, bei der ein Inhibitor mit dem Substrat um die Bindungsstelle des Enzyms konkurriert (*kompetitive Inhibition*), laufe schematisch nach folgendem Mechanismus ab:



Hierbei ist $K_I = [\text{E}][\text{I}]/[\text{EI}]$ die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des Enzym-Inhibitor-Komplexes.

- Zeigen Sie mit Hilfe des Stationaritätsprinzips, daß die Geschwindigkeit der Produktbildung folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_b[\text{E}]_0}{1 + K_M \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}\right) \cdot \frac{1}{[\text{S}]_0}},$$

wobei $K_M = (k'_a + k_b)/k_a$ die Michaelis-Konstante ist.

Hinweis: Nehmen Sie an, daß $[\text{S}] \approx [\text{S}]_0$. Ferner gilt: $[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}] + [\text{EI}]$.

- Formulieren Sie die Auftragung nach Lineweaver und Burk ($1/v$ gegen $1/[\text{S}]_0$). Vergleichen Sie mit dem Fall ohne Inhibitor. Ändert sich die Steigung, der Achsenabschnitt oder beides? Ist die Hemmung, d.h. das Verhältnis von v ohne und mit Inhibition, stärker für hohe oder niedrige Anfangs-Substratkonzentrationen?

bitte wenden !!!

Aufgabe 20.3

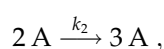
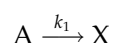
Die 1889 erstmals beschriebene Arrhenius-Gleichung lässt sich nicht nur auf chemische Reaktionen, sondern auch auf biologische Fragestellungen anwenden, sofern der zugrundeliegende Prozeß thermisch aktiviert ist. Nach W.J.Crozier (*Journal of General Physiology* 7, 123 (1924)) wurden für die Blinkfrequenz von Glühwürmchen folgende Werte ermittelt:

$T [^{\circ}\text{C}]$	19,34	22,26	28,75
$\nu [\text{Hz}]$	8,11	10,0	15,42

Bestimmen Sie Frequenzfaktor und Aktivierungsenergie dieses Vorgangs und diskutieren Sie deren Bedeutung.

Aufgabe 20.4

Die zeitliche Entwicklung z.B. einer menschlichen Population kann stark vereinfacht durch den nachfolgenden kinetischen Ansatz beschrieben werden:



wobei k_1 etwa proportional zur Wegzugs- und Sterberate und k_2 proportional zur Geburtenrate ist.

- Stellen Sie für die Population $A(t)$ der Spezies A die Geschwindigkeitsgleichung auf.
- Integrieren Sie die Geschwindigkeitsgleichung, wobei A_0 die Anfangspopulation ist.
- Die Bevölkerungsentwicklung hängt vom Verhältnis der Geburts- zur Sterberate ab. Für welchen Wert $k_{2,\text{opt}}$ bleibt $A(t)$ und damit die Bevölkerung konstant? *Hinweis:* Betrachten Sie den Fall beliebiger Werte von t – welcher Term muß verschwinden?
- Für einen höheren Wert von $k_2 > k_{2,\text{opt}}$ kommt es zu einem bestimmten, endlichen Zeitpunkt t_{∞} zur Bevölkerungsexplosion:

$$\lim_{t \rightarrow t_{\infty}} A(t) = \infty$$

Berechnen Sie t_{∞} für den allgemeinen Fall und für die konkreten Zahlenwerte $A_0 = 2$, $k_1 = 0,01 \text{ a}^{-1}$, $k_2 = 0,025 \text{ a}^{-1}$.

- Welchen Wert nimmt $A(t)$ für $k_2 < k_{2,\text{opt}}$ im Grenzfall $t \rightarrow \infty$ an?

Hinweis:

$$\int \frac{dx}{x(x-a)} = \frac{1}{a} \ln \left(1 - \frac{a}{x} \right)$$

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter <http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html> .