

Lösung 8

Musterlösung zum Übungsblatt 8 vom 23.4.2017

1 Geschwindigkeitsgesetze verschiedener Reaktionsordnungen

1. Das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion lässt sich aus der Reaktionsgleichung ableiten. Man erhält für die Reaktionsgeschwindigkeit v in Abhängigkeit von der Konzentration der Bromatome $[\text{Br}]$ und der Reaktionskonstanten k folgendes Gesetz:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Br}]}{dt} = k [\text{Br}]^2.$$

Es handelt sich um eine Reaktion zweiter Ordnung, da die Konzentration $[\text{Br}]$ quadratisch in das Geschwindigkeitsgesetz eingeht.

2. Für die Reaktion nullter Ordnung gilt folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$v = k_0.$$

Genauer betrachtet handelt es sich hier um eine Reaktion pseudo-nullter Ordnung. Im Grenzfall hoher Drücke und eines Überschusses an NH_3 ist die Oberfläche des Wolframkatalysators zu jeder Zeit vollständig mit Ammoniak belegt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dann nur von der (konstanten) Katalysatoroberfläche begrenzt und hängt somit nicht mehr von der Konzentration an NH_3 ab.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit hat in allen Fällen die Einheit $[\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}]$. Demzufolge muss die Einheit der Geschwindigkeitskonstante k so sein, dass sich die Einheit $[\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}]$ aus dem Produkt von Geschwindigkeitskonstante und Konzentration ergibt. Man erhält also für die Geschwindigkeitskonstanten nullter, erster und zweiter Ordnung, k_0 , k_1 und k_2 , die Einheiten $[\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}]$, $[\text{s}^{-1}]$ und $[\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$.

2 Heterogene Reaktionen

1. Für die differentiellen Zeitgesetze lassen sich folgende Beziehungen aufstellen:
Für den ersten Schritt, eine Reaktion 1. Ordnung, gilt:

$$-\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_{B1}}{dt} = k_1 n_A \quad (1)$$

Für den zweiten Schritt, eine Reaktion 0.Ordnung, gilt:

$$-\frac{dn_{B^2}}{dt} = \frac{dn_C}{dt} = k_2 \quad (2)$$

Die Gesamtänderung von n_B ergibt sich nun aus der Summe der beiden Schritte:

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{dn_{B^1}}{dt} + \frac{dn_{B^2}}{dt} = k_1 n_A - k_2$$

2. Das Zeitgesetz für n_A lautet:

$$n_A = n_A(0) \cdot \exp(-k_1 t). \quad (3)$$

Das Zeitgesetz für n_C lautet:

$$n_C = k_2 t. \quad (4)$$

Für eine Anfangsmenge $n(0)$ von 2 mol Ethanol ist die Reaktionsgeschwindigkeit nach Gleichung 2 langsamer als bei Gleichung 1 ($k_2 \ll k_1 \cdot 2 \text{ mol}$). Also $B \rightarrow C$ ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Es dauert

$$t = \frac{n(0)}{k_2} = 48'000 \text{ s} \approx 13 \text{ h}$$

um 1 mol Ethanol abzubauen.

3 Komplexere Geschwindigkeitsgesetze

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von

- a) $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ und $[\text{H}^+]$
- b) $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$, $[\text{H}^+]$ sowie $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{Cr}^{3+}]$ und $[\text{H}_2\text{O}]$ beeinflusst.

Hinweis:

Normalerweise laufen derart komplexe Reaktionen als eine Folge von Einzelschritten ab (Reaktionen von gleichzeitig mehr als zwei Teilchen sind extrem selten). Diese Schritte können zum Teil deutlich unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen, wobei die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit von der langsamsten Teilreaktion bestimmt wird. An diesem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ist nur ein Teil der sich in der Lösung befindenden Reaktionspartner beteiligt, sodass sich das Geschwindigkeitsgesetz vereinfacht. In Wirklichkeit wird also die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von allen obigen Reaktionspartnern abhängen.

2. Wenn ein Reaktionspartner in grossem Überschuss vorliegt, so ist die relative Änderung seiner Konzentration im Verlauf der Reaktion vernachlässigbar klein. Aus diesem Grund kann in guter Näherung angenommen werden, dass seine Konzentration über den gesamten Reaktionszeitraum konstant ist. Dies gilt im Besonderen für ein eventuelles Lösungsmittel.

Mit dieser Vereinfachung ergeben sich folgende Abhängigkeiten:

- a) $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ und $[\text{H}^+]$ (keine Änderung)
 b) $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$, $[\text{H}^+]$ sowie $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ und $[\text{Cr}^{3+}]$

Im Fall (b) wird hierbei die wahre Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion k^{-1} durch $k' \approx k^{-1} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ ersetzt.

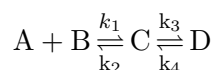
3. Die am häufigsten verwendete Methode ist die experimentelle Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes. Zeigt dieses eine Abhängigkeit von den Konzentrationen der Reaktionsprodukte, so findet eine Rückreaktion statt. In der Praxis deuten oftmals Abweichungen von der Linearität für grosse t im für die Reaktionsordnung typischen $c(t)$ -Diagramm auf eine nicht zu vernachlässigende Rückreaktion hin.

Eine weitere Möglichkeit besteht im Einsatz von isotoopenmarkierten Substanzen. So kann man beispielsweise markierte Produkte zum Reaktionsgemisch geben. Werden die zur Markierung verwendeten Isotope in die Edukte eingebaut, so findet eine Rückreaktion statt.

4 Corticotropin Releasing Factor (CRF) und sein Rezeptor

1.

- a) Mit $\text{CRF} = \text{A}$, $\text{CRF-Rezeptor} = \text{B}$, $\text{CRF-Rezeptor/CRF}^{\text{C-term}} \text{Komplex} = \text{C}$ und $\text{CRF-Rezeptor/CRF}^* \text{Komplex} = \text{D}$ ist ein möglicher Reaktionsmechanismus gegeben durch:



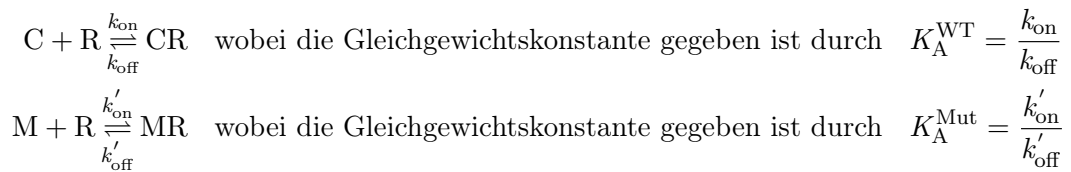
- b) Die dazugehörigen kinetischen Differentialgleichungen sind:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[\text{A}] &= -k_1[\text{A}][\text{B}] + k_2[\text{C}] = \frac{d}{dt}[\text{B}] \\ \frac{d}{dt}[\text{C}] &= -k_3[\text{C}] - k_2[\text{C}] + k_1[\text{A}][\text{B}] + k_4[\text{D}] \\ \frac{d}{dt}[\text{D}] &= -k_4[\text{D}] + k_3[\text{C}] \end{aligned}$$

- c) Die erste Reaktion nach rechts hat Ordnung 2; alle anderen Reaktionen haben Ordnung 1.

2.

- a) Der CRF Rezeptor (R) kann entweder an CRF (C) oder an den CRF Mutant (M) binden. Dies kann durch die folgenden chemischen Gleichungen beschrieben werden:



Wenn also die Gleichgewichtskonstante für den wild-type (WT) bekannt ist, kann man die Gleichgewichtskonstanten für die Mutanten in einem kompetitiven Bindungsexperiment bestimmen. Hierfür muss CRF eindeutig messbar sein (z.B. indem man es radioaktiv markiert). Aus den obigen chemischen Gleichungen kann man die folgenden Differentialgleichungen ableiten:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}]}{dt} &= -\frac{d[\text{CR}]}{dt} = -k_{\text{on}}[\text{C}][\text{R}] + k_{\text{off}}[\text{CR}] \\ \frac{d[\text{M}]}{dt} &= -\frac{d[\text{MR}]}{dt} = -k'_{\text{on}}[\text{M}][\text{R}] + k'_{\text{off}}[\text{MR}] \\ \frac{d[\text{R}]}{dt} &= -k_{\text{on}}[\text{C}][\text{R}] - k'_{\text{on}}[\text{M}][\text{R}] + k_{\text{off}}[\text{CR}] + k'_{\text{off}}[\text{MR}] \end{aligned}$$

- b) Aminosäurereste Nummer 34, 35, 37, 38 und 39 sind wichtig für die Funktion von CRF, da diese die k_{on} und/oder k_{off} signifikant (1 Größenordnung und mehr) ändern. Werden diese Aminosäurereste mutiert, kann CRF nicht mehr so gut binden (K_{A} nimmt ab).
- c) Diese Aminosäurereste bzw. ihre Seitenketten bilden das Bindungsinterface (also eine Art Tasche) für den Rezeptor.
- d) Wenn die Reaktionen diffusionskontrolliert sind, ändert sich k_{on} ja nicht, da diese Konstante durch die Diffusion bestimmt ist. Da $K_{\text{A}} = \frac{k_{\text{on}}}{k_{\text{off}}}$ gilt:

$$\frac{k_{\text{off}}^{\text{Mut}}}{k_{\text{off}}^{\text{WT}}} = \frac{K_{\text{A}}^{\text{WT}}}{K_{\text{A}}^{\text{Mut}}} = \frac{44.46}{0.75} = 59.28$$

Die Off-Rate ist also etwa 60 mal schneller \rightarrow 60 mal kleinere Bindungsaffinität.