

## Übung 10

Ausgabe: 11.12.2017

Abgabe:

### Aufgabe 1: Isotherme Titrationskalorimetrie

Von Wikipedia:

Isotherme Titrationskalorimetrie (ITC, engl. 'isothermal titration calorimetry') ist eine biophysikalische Technik, die zur Bestimmung von thermodynamischen Parametern biochemischer Bindungsprozesse eingesetzt wird. Meist wird dabei die Bindung kleiner Moleküle, etwa medizinisch wirksamer Substanzen, an grössere Makromoleküle (Proteine, DNA usw.) untersucht und thermodynamisch charakterisiert. Dies lässt Rückschlüsse auf die Energetik der Bindung sowie die Zahl und das Verhältnis der beteiligten Teilchen zu.

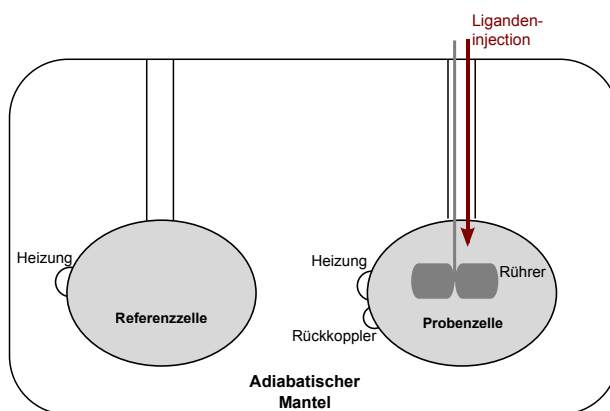


Abbildung 1-1: Schematischer Aufbau eines isothermalen Titrationskalorimeters.

Während des Experiments werden genau bekannte Mengen des Liganden zugegeben, was entweder zu einer Aufnahme oder einer Abgabe von Wärme an die Flüssigkeit innerhalb der Probenzelle führt (siehe Abb. 1-1). Gemessen wird die zeitabhängige Zufuhr von Energie durch den Heizmechanismus der Probenzelle, welche benötigt wird, um die gleiche Temperatur wie in der Referenzzelle aufrechtzuerhalten.

The following questions refer to the data shown in figure 1-2

- Is the binding of TAG to lysozyme an endothermic or exothermic reaction?
- The first few injections give the largest change in temperature and thus larger change in power applied to the sample cell (observed as dips in the signal in the upper plot). As the lysozyme is saturated with TAG, the size of the power signal decreases. After about 80 minutes, each injection leads to the same amount of heat being released/absorbed. What is a reasonable interpretation of the signals after 80 minutes?
- The data in the lower plot can be used to determine the Enthalpy of binding, the stoichiometry of the binding, and the equilibrium association constant. Simply by looking at the plot, what is a good estimate of the binding enthalpy and the stoichiometry? (Assume that all of the TAG in the first injection binds to the lysozyme).
- The thermodynamic values obtained from the data are the Enthalpy of binding  $\Delta H = -12.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  and the equilibrium association constant  $K_a = 3.9 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ . What is the Entropy of the binding reaction?

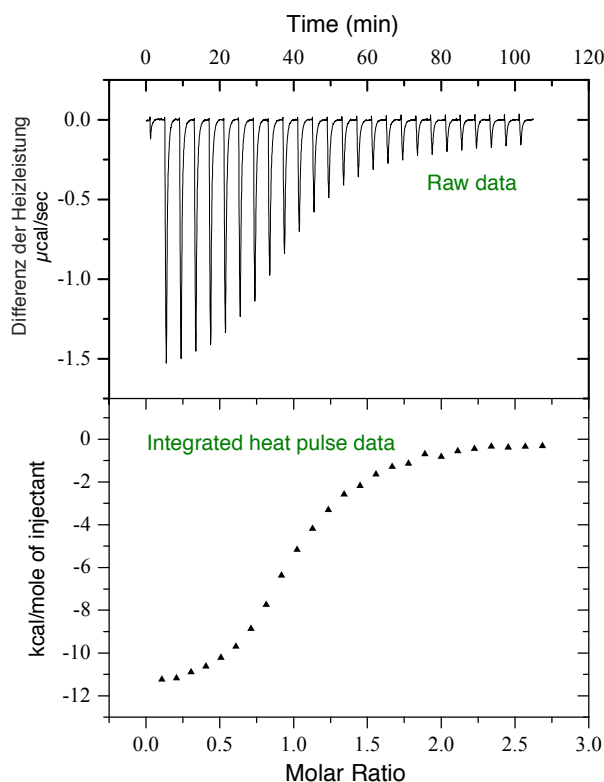


Abbildung 1-2: ITC data for tri-N-acetyl-glucosamine (TAG) binding to hen egg white lysozyme. The upper plot shows the raw data for a series of 25 injections of 10 µl TAG (450 µM) at 298 K. The lower panel shows the corrected heat difference between the sample and reference cell for each injection (in units of heat per mol of injected ligand). Initial volume of lysozyme = 300 µl.

- e) Under physiological conditions, what change in free binding energy ( $\Delta G$ ) would be needed to change the affinity constant ( $K_a$ ) by a factor of 100.
- f) What is the magnitude of the temperature difference that would have been detected in the ITC instrument for the first few injections in figure 1-2?
- g) How would the trend of the data in the lower plot change if the affinity was much higher?

## Aufgabe 2: Chlorierung von Phosphotrichlorid

Das Reagens  $\text{PCl}_5$  kann zur Herstellung von Carbonsäurechloriden verwendet werden. In einem chemischen Unternehmen wird beschlossen, dieses Reagens über die Gleichgewichtsreaktion



herzustellen. Bekannt sind die Standardreaktionsenthalpie von  $-72.17 \text{ kJ/mol}$  und dass in einer Mischung von 1 mol  $\text{PCl}_3(\text{g})$  und 1 mol  $\text{Cl}_2(\text{g})$  bei Standarddruck und einer Temperatur von 473K, die Reaktion erreicht das Gleichgewicht mit  $\xi = 0.515 \text{ mol}$ .

- a) Berechnen Sie  $K_p$  und geben Sie die verwendeten Partialdrücke an. Wie gross ist unter diesen Bedingungen die Reaktionsentropie?

Um die Ausbeute zu erhöhen, wird ein Meeting unter den Chemikern des Werkes einberaumt, in dem die unten aufgeführten Vorschläge gemacht werden. Ermitteln Sie in den Teilaufgaben

jeweils die Molenbrüche der Einzelkomponenten und geben Sie jeweils  $K_p$  und  $K_x$  an. Kommentieren Sie bitte, ob und warum ein entsprechender Vorschlag sinnvoll oder unsinnig ist.

- b) Die Reaktion soll bei 573K unter Standarddruck durchgeführt werden.
- c) Das Gemisch soll bei 473K auf 2 bar komprimiert werden.
- d) Die Reaktion soll bei 403K unter Standarddruck durchgeführt werden.

### Aufgabe 3: Hydrierung von Ethen

Die Hydrierung von Ethen zu Ethan wird durch die Reaktion

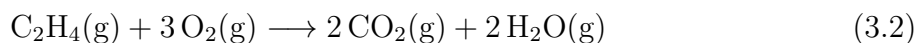


beschrieben. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion bei  $T = 800 \text{ K}$  ist  $K^\dagger = 2000$ .

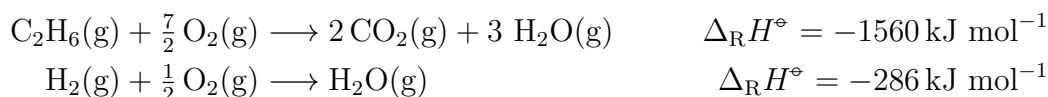
In Tabellenwerken findet man folgende Standardbildungsenthalpien bezogen auf den Referenzzustand von C und  $\text{H}_2$  bei  $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$  und  $T = 800 \text{ K}$ .

	$\Delta_{\text{B}}H^\circ(800 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	55.1
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-102.8

- a) Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}H^\circ$ , die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}G^\circ$  und die Reaktionsentropie  $\Delta_{\text{R}}S^\circ$  der Reaktion (3.1) bei 800 K. Ist die Reaktion endotherm oder exotherm?
- b) Die Verbrennung von Ethen bei 800 K wird durch die Reaktion



beschrieben. Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}H^\circ$  unter Zuhilfenahme Ihrer Ergebnisse aus Teilaufgabe a) und der folgenden Angaben:



Wie heisst das Prinzip, welches hier zur Berechnung der Reaktionsenthalpie angewendet wird?

- c) Betrachten Sie wieder die Hydrierung von Ethen (Reaktion (3.1)). Bei einer konstanten Temperatur  $T_1$  und einem Druck  $p_1 = 400 \text{ kPa}$  ist  $K_{x,1} = 2 \cdot 10^4$ . Berechnen Sie  $K_{x,2}$  und  $K_2^\dagger$  bei doppeltem Druck  $p_2 = 2p_1$  und unveränderter Temperatur  $T_1$ . Ist die Temperatur  $T_1$  höher oder tiefer als 800 K?
- d) Betrachten Sie weiterhin die Hydrierung von Ethen (Reaktion (3.1)). In einem Reaktor befinde sich zunächst nur Ethan und Wasserstoff bei einem Druck  $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$  und einer Temperatur  $T = 800 \text{ K}$ . Die Reaktion verläuft nun isotherm und isobar bis hin zur Reaktionslaufzahl  $\xi = -1 \text{ mol}$  (was noch nicht unbedingt dem Gleichgewicht entspricht!) und Partialdrücken von  $p_{\text{C}_2\text{H}_6} = 49925 \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 50 \text{ Pa}$  und  $p_{\text{H}_2} = 50025 \text{ Pa}$ .

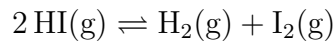
(i) In welche Richtung läuft die Reaktion?

- (ii) Kann die Reaktion spontan noch weiter in die gleiche Richtung laufen?
- (iii) Was war die gesamte Stoffmenge am Anfang der Reaktion?
- (iv) Was sind die Partialdrücke von  $p_{\text{C}_2\text{H}_6}$  und  $p_{\text{H}_2}$  zu Beginn der Reaktion?

#### Aufgabe 4: Mehrfach Gleichgewichte

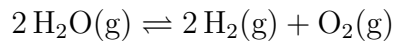
Die Reaktionen in dieser Aufgabe werden alle bei einer Temperatur von 1000 K und unter Standarddruck durchgeführt. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  in den entsprechenden Teilaufgaben. Geben Sie jeweils die Partialdrücke in den ersten beiden Teilaufgaben an.

- a) In einem Reaktionsgemisch sind nach der Gleichung



bei einer Temperatur von  $T = 730.8 \text{ K}$  etwa 22.3% des Iodwasserstoffs dissoziiert. Berechnen Sie  $K_p$  bei 1000 K unter Berücksichtigung des Wertes von  $\Delta_{\text{R}}H = -9.44 \text{ kJmol}^{-1}$  für die Reaktionsenthalpie der Reaktion.

- b) Von einem Reaktionsgemisch sind nach der Gleichung



0.14 ppm des anfangs vorhandenen reinen Wassers dissoziiert.

- c) Berechnen Sie  $K_p$  der Reaktion

