

Lösung 9

Musterlösung zum Übungsblatt 9 vom 30.4.2018

1 Die biologische Reaktionsdiffusionsgleichung

1. Wir bezeichnen die Konzentration vom Kalzium und Puffer als $[Ca^{+2}]$ bzw. $[B]$. Hier bilden die Reaktanten das Produkt mit der Konzentration $[CaB]$, welches wiederum die Reaktanten zurückgeben kann. Da schreibt man die Reaktionsgleichung für einen solchen Prozess als



wobei wir weiter annehmen können, dass die Vorwärtsreaktion bei konstanter Rate von k^+ stattfindet, und die Rückwärtsreaktion bei einer Rate von k^- .

2. Für die obige Reaktion sollten wir daran denken, dass Ca^{+2} die einzige Komponente ist, die in der Zelle diffundiert. Seine Verarmungsrate ist proportional zu der Menge von B und Ca^{+2} (d.h., $Q_d = k^+[Ca^{+2}][B]$), während seine Produktionsrate zu der Menge von CaB ist (d.h., $Q_p = k^-[CaB]$). Unter diesen Gesichtspunkten nimmt die Reaktions-Diffusions-Gleichung für Kalzium die folgende Form an

$$\frac{\partial [Ca^{+2}]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [Ca^{+2}]}{\partial x^2} + k^- [CaB] - k^+ [Ca^{+2}][B] \quad (2)$$

Die Ratengleichungen für den Puffer (angenommen, dass es unbeweglich ist und kann daher nicht diffundieren) und das Produkt CaB sind viel einfacher

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = -k^+ [Ca^{+2}][B] + k^- [CaB], \quad (3)$$

$$\frac{\partial [CaB]}{\partial t} = k^+ [Ca^{+2}][B] - k^- [CaB]. \quad (4)$$

3. Definieren Sie die Gesamtkalziumkonzentration als $[Ca^{+2}]_T \equiv [Ca^{+2}] + [CaB]$ und die Gesamtpufferkonzentration als $[B]_T \equiv [B] + [CaB]$. Mit der Summe von Gl.(4) und (2), finden wir

$$\frac{\partial([Ca] + [CaB])}{\partial t} = \frac{\partial[Ca^{+2}]_T}{\partial t} = D \frac{\partial^2[Ca^{+2}]}{\partial x^2}. \quad (5)$$

Und mit Gl.(3) und.(4)

$$\frac{\partial([B] + [CaB])}{\partial t} = \frac{\partial[B]_T}{\partial t} = 0. \quad (6)$$

Beachten Sie, dass Gl. 6 zeigt, dass $[B]_T$ eine zeitunabhängig ist.

4. Wir können intuitiv uns vorstellen, dass die immobilen Puffermoleküle den Transport vom Kalzium in der Zelle verlangsamen würden. Immobiler Puffer würden die Kalziumteilchen stoppen oder ihren Impuls verringern. Daher erwarten wir aufgrund einer geringeren Diffusionskonstante einen weniger effektiven Kalziumtransport.

Um zu verstehen, warum das obige Argument wahr ist, wollen wir finden, eine Ratengleichung für die Diffusion von Ca^{+2} , die in $[B]_T$ und $[Ca^{+2}]$ geschrieben ist. Dazu nehmen wir zuerst an, dass das Kalzium und der Puffer so schnell reagieren, dass sie immer im Gleichgewicht sind (d. h. $Q_p = Q_d$), wodurch wir die Gleichgewichtskonstante erhalten kann

$$K \equiv \frac{k^-}{k^+} = \frac{[Ca^{+2}][B]}{[CaB]}. \quad (7)$$

Unter die Verwendung von Gl. (7) und die Gesamtpufferkonzentration $[B]_T$ finden wir, dass

$$[Ca^{+2}][B] = K[CaB] \Rightarrow [Ca^{+2}]([B]_T - [CaB]) = K[CaB],$$

und

$$[CaB] = \frac{[Ca^{+2}][B]_T}{K + [Ca^{+2}]} \quad (8)$$

Nun können wir die Gesamtkalziumkonzentration $[Ca^{+2}]_T$ abhängig von K , $[Ca^{+2}]$ und $[B]_T$ schreiben

$$[Ca^{+2}]_T = [Ca^{+2}] + [CaB] = [Ca^{+2}] \left(1 + \frac{[B]_T}{K + [Ca^{+2}]} \right). \quad (9)$$

Wir leiten Gl.(9) nach der Zeit ab,

$$\begin{aligned}\frac{\partial[\text{Ca}^{+2}]_T}{\partial t} &= \frac{\partial[\text{Ca}^{+2}]}{\partial t} \left(1 + \frac{[\text{B}]_T}{K + [\text{Ca}^{+2}]} - \frac{[\text{Ca}^{+2}][\text{B}]_T}{(K + [\text{Ca}^{+2}])^2} \right) \\ &= \frac{\partial[\text{Ca}^{+2}]}{\partial t} \left(1 + \frac{[\text{B}]_T K}{(K + [\text{Ca}^{+2}])^2} \right) \\ &= D \frac{\partial^2[\text{Ca}^{+2}]}{\partial x^2}.\end{aligned}\tag{10}$$

wo wir Gl.(5) im letzten Schritt benutzen haben.

Schließlich finden wir unter Verwendung der letzten zwei Zeilen des obigen Ausdrucks die Gleichung, die die Diffusion vom Kalzium steuert, d.h.

$$\frac{\partial[\text{Ca}^{+2}]}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2[\text{Ca}^{+2}]}{\partial x^2},\tag{11}$$

mit der effektiven Diffusionskonstante D_{eff} definiert als

$$D_{\text{eff}} \equiv \frac{D}{1 + \frac{[\text{B}]_T K}{(K + [\text{Ca}^{+2}])^2}}\tag{12}$$

Aus Gl.(12) ersehen wir, dass eine höhere Konzentration immobiler Puffer die Diffusion vom Kalzium verlangsamt, indem der Wert seiner normalen Diffusionskonstante D reduziert wird.

2 Folgereaktion

1. Die Geschwindigkeiten für das Edukt, Intermediat und Produkt sind gegeben als

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k_A[\text{A}]\tag{13}$$

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = -k_B[\text{B}] + k_A[\text{A}]\tag{14}$$

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_B[\text{B}].\tag{15}$$

2. Die Annahme eines stationären Zustandes führt zu

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = 0 = k_A[\text{A}] - k_B[\text{B}].\tag{16}$$

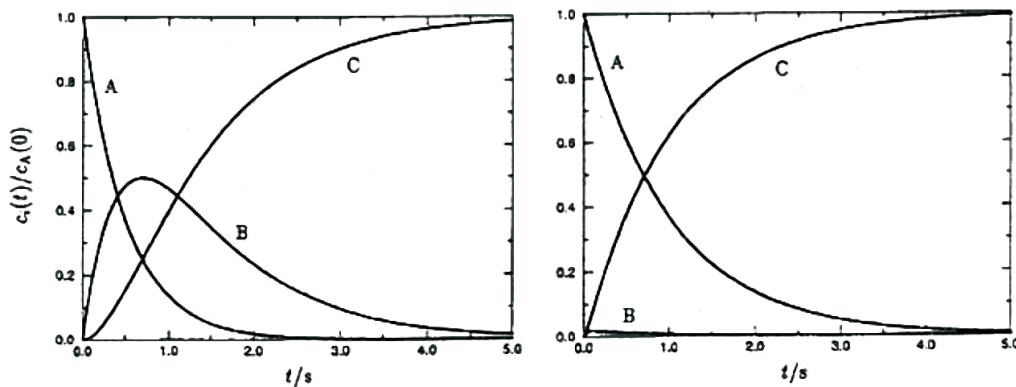


Abbildung 1: Zeitliche Veränderung der Konzentration von A, B und C für $k_A \gg k_B$ (links) und $k_A \ll k_B$ (rechts).

Die Konzentration von A kann aus Gl.(13) berechnet werden:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{(-k_A t)}. \quad (17)$$

Damit ergibt sich aus Gl.(16):

$$[B] = \frac{k_A}{k_B} [A] = \frac{k_A}{k_B} [A]_0 \cdot e^{(-k_A t)}. \quad (18)$$

Gl.(18) steht nur scheinbar im Widerspruch zu Gl.(16), da Gl.(16) streng genommen nie genau gleich 0 ist. Durch Einsetzen von Gl.(18) in Gl.(15) erhält man einen Ausdruck für [C]:

$$\begin{aligned} \frac{d[C]}{dt} &= k_B [B] = \frac{k_A}{k_B} k_B [A]_0 \cdot e^{(-k_A t)} \\ \int_0^{[C]} d[C] &= k_A [A]_0 \int_0^t e^{(-k_A t)} dt \\ [C] &= k_A [A]_0 \frac{1}{k_A} (1 - e^{(-k_A t)}) \\ [C] &= [A]_0 (1 - e^{(-k_A t)}). \end{aligned} \quad (19)$$

3. Für $k_A \gg k_B$ gilt:

Die erste Reaktion von A nach B ist sehr schnell, während der nachfolgende Schritt von B nach C langsam und damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Produktbildung ist. Die Änderung der Konzentrationen mit der Zeit ist exemplarisch in der Abbildung dargestellt. A zerfällt sehr rasch und entsprechend schnell baut sich das Zwischenprodukt B auf. Dieses wird nur langsam zu C abgebaut.

4. Für $k_A \ll k_B$ gilt:

Der erste Reaktionsschritt ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, die Nachfolgereaktion erfolgt rasch. B wird langsam gebildet und reagiert sofort zu C weiter. Deshalb liegt B nur in geringer Konzentration vor (siehe Abbildung).

3 Parallelreaktion

1. Das Geschwindigkeitsgesetz für Benzylpenicillin (B) ist gegeben als

$$\frac{d[B]}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)[B] = -k_{\text{eff}}[B] \quad (20)$$

Die Konzentration von B kann aus Gl.(20) berechnet werden:

$$[B] = [B]_0 \cdot e^{-k_{\text{eff}} t} \quad (21)$$

Mit $t_1 = 1200$ s, $t_2 = 30$ s, $[B]_0 = 2.35 \cdot 10^{-2}$ M, $k_1 = 3.7 \cdot 10^{-31}/\text{s}$, $k_2 = 5.3 \cdot 10^{-31}/\text{s}$ und $k_3 = 8.1 \cdot 10^{-41}/\text{s}$ ergibt sich:

$$[B](t = 1200 \text{ s}) = 2.35 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot e^{-0.00981 \cdot 1200} = 1.8 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[B](t = 30 \text{ s}) = 2.35 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot e^{-0.00981 \cdot 30} = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

2. Die zeitliche Änderung der Produktkonzentrationen erhält man über

$$\frac{d[P_i]}{dt} = k_i[B], \quad i \in 1, 2, 3, \quad (22)$$

das mit Einsetzen von Gl.(21) zu

$$\begin{aligned} \frac{d[P_i]}{dt} &= k_i[B]_0 \cdot e^{-k_{\text{eff}} t} \\ \int_0^{[P_i]} d[P_i] &= k_i[B]_0 \int_0^t e^{-k_{\text{eff}} t} dt \\ [P_i] &= [B]_0 \frac{k_i}{k_{\text{eff}}} (1 - e^{-k_{\text{eff}} t}) \end{aligned} \quad (23)$$

führt. Für $t \rightarrow \infty$ ergibt sich

$$[P_1](t \rightarrow \infty) = \frac{k_1}{k_{\text{eff}}} [B]_0 = 88 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[P_2](t \rightarrow \infty) = \frac{k_2}{k_{\text{eff}}} [B]_0 = 127 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[P_3](t \rightarrow \infty) = \frac{k_3}{k_{\text{eff}}} [B]_0 = 19 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

Natürlich könnte man zu dieser Lösung auch direkt ohne jegliche Integralrechnung kommen. Die Relation der Konzentrationen der verschiedenen Produkten gleicht zu jeder Zeit die Relation ihren Zerfallkonstanten. Bei Zeit ∞ wird die ganze Menge Benzylpenicillin zerfallen, da es keine Rückreaktion gibt.