

# Übung 13

**Ausgabe:** Freitag, 7.12.2012  
**Rückgabe:** Freitag, 14.12.2012 vor der Vorlesung um 7:45 Uhr  
**Besprechung:** Montag/ Mittwoch/Freitag, 17./19./21.12.2012 in den Übungsgruppen  
**Verantwortlich:** 1. Ľuboř Horný 2. Peter Dietiker

**13.1** Lesen Sie Kapitel 4 des Skriptes (soweit verteilt), und stellen Sie schriftlich Fragen, wo Sie Verständnisprobleme haben oder Fehler vermuten. Erarbeiten Sie sich insbesondere auch Kapitel, die nicht explizit in der Vorlesung behandelt wurden. Ihre schriftlich gestellten Fragen hierzu werden in einer speziellen Übungsstunde besprochen.

## 13.2 Arrheniusparameter einer Racemisierungsreaktion

In der Übung 5.7 haben Sie ausgehend von den gemessenen Werten der Molenbrüche  $x_M(t, T)$  für die Racemisierung eines substituierten Biphenylmoleküls bei verschiedenen Temperaturen die Relaxationszeiten  $\tau_R$  und die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  ausgewertet. Die folgende Tabelle gibt die auf diese Weise für mehrere Temperaturen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{rac}}$ .

$T/\text{K}$	615.0	615.8	626.6	628.2	629.0	
$k_{\text{rac}}/(10^{-6} \text{ s}^{-1})$	2.29	2.56	3.46	5.71	4.69	
$T/\text{K}$	659.1	660.0	660.5	661.0	661.0	661.0
$k_{\text{rac}}/(10^{-6} \text{ s}^{-1})$	39.2	31.4	33.7	34.2	37.0	39.4

Fertigen Sie eine geeignete Graphik der Messdaten zur Auswertung nach Arrhenius an. Berechnen Sie aus diesen Daten den Arrheniusparameter  $A$  und die Aktivierungsenergie  $E_A$  unter verschiedenen Annahmen :

- konstante Werte für  $A$  und  $E_A$ .
- Darstellung mit drei konstanten Parametern nach Gl. (4.72) im Skript.

## 13.3\* Anwendung der Arrheniusgleichung zur biochemischen Altersbestimmung

Die chemische Racemisierung von den natürlich bevorzugt vorkommenden L-Aminosäuren ist ein Prozess in Proteinen, der durch im Körper stereospezifisch ablaufende Enzymreaktionen kompensiert wird, solange die Eiweissmoleküle hinreichend schnell erneuert werden. Dies ist zum Beispiel beim Hämoglobin, nicht aber bei den Proteinen der Augenlinse, in der weissen Hirnsubstanz, im Zahnschmelz und vermutlich im Zahnbein der Fall. Besonders rasch verläuft die Racemisierung bei der Asparaginsäure. Daher wird diese im Zusammenhang mit Alterungsvorgängen im menschlichen Körper diskutiert.

**13.3.1** Formulieren und integrieren Sie das Geschwindigkeitsgesetz für die Racemisierung unter der Annahme, dass die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{rac}}$  in beide Richtungen gleich gross ist und die Einzelreaktionen die Ordnung 1 haben.

*Hinweis:* Formulieren Sie das Geschwindigkeitsgesetz für die Molenbruchvariable  $x_L$  und führen Sie die Integration aus. Drücken Sie dann die Lösung des Geschwindigkeitsgesetzes als Funktion des Molenbruchverhältnisses  $x_D/x_L$  aus.

**13.3.2** Das D/L-Verhältnis der Asparaginsäure im Zahnbein wurde kürzlich für eine Reihe von normalen Zähnen sowie für einige Weisheitszähne bestimmt. Die Werte sind in den untenstehenden Tabellen zusammen mit dem Lebensalter des jeweiligen "Spenders" aufgeführt.

Passen Sie die Daten aus den beiden Tabellen getrennt an das in 13.3.1 erhaltene linearisierte Geschwindigkeitsgesetz an (numerisch und graphisch) und bestimmen Sie  $k_{\text{rac}}$ . Überlegen Sie, unter welchen Bedingungen nicht verschwindende Achsenabschnitte in dieser Auswertung erwartet werden, und erklären Sie den experimentellen Befund. Erklären Sie, warum die Daten für Weisheitszähne stärker streuen.

*Hinweis:* Zur Bestimmung der Asparaginsäurekonzentrationen mussten die Proben 20 h in 6-molarer Salzsäure bei 108° C hydrolysiert werden.

Normale Zähne							
Lebensalter in Jahren	24	33	41	56	64	70	83
D/L- Verhältnis	0.052	0.058	0.060	0.070	0.075	0.078	0.088

Weisheitszähne						
Lebensalter in Jahren	25	30	40	46	47	53
D/L- Verhältnis	0.038	0.037	0.048	0.054	0.063	0.061

**13.3.3** Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Racemisierung wurden Zahnbeinproben über längere Zeitperioden erhitzt und anschliessend analysiert. Daraus ergaben sich die untenstehenden  $k_{\text{rac}}(T)$  - Daten. Berechnen Sie aus diesen Daten die Arrheniusparameter  $E_A$  und  $A$ . "Passt" der Wert aus 13.3.2, wenn man eine mittlere Körpertemperatur von 37°C annimmt? Diskutieren Sie den Einfluss von individuellen Parametern auf eine solche Altersbestimmung. Wie gross ist die Schwankungsbreite in  $k_{\text{rac}}$  und im Verhältnis D/L bei einem Lebensalter von 63 a, wenn man als Schwankungsbreite der Körpertemperatur  $\pm 0.7^\circ\text{C}$  annimmt?

$\theta / ^\circ\text{C}$	119	132	138
$k_{\text{rac}} / 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	0.81	2.01	5.34

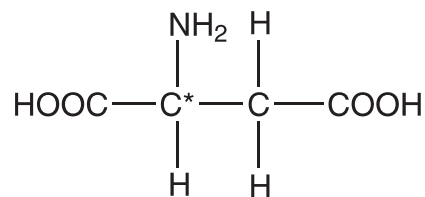


Abbildung 1: Strukturformel von Asparaginsäure.

**13.3.4** In einem japanischen Steingrab aus dem siebenten Jahrhundert n. Chr. wurden 1983 die Überreste eines Mannes gefunden. Die Asparaginsäure in seinem Schneidezahn wies ein D/L-Verhältnis von 0.079 auf. Wie alt war der Mann zum Zeitpunkt seines Todes, wenn die mittlere Jahrestemperatur an der Fundstelle  $15^\circ\text{C}$  beträgt? Wie ändert sich das Ergebnis, wenn Sie bei der Berechnung der Arrheniusparameter in 13.3.3 den Wert von  $k_{\text{rac}}$  bei  $37^\circ\text{C}$  mit berücksichtigen? Diskutieren Sie die Abhängigkeit des Ergebnisses von der genauen Grabtemperatur.

**13.3.5** Man nehme an, dass D- und L-Asparaginsäure einen Energieunterschied  $\Delta_{\text{PV}}E = 10^{-12} \text{ J mol}^{-1}$  aufweisen (d.h.  $\Delta_{\text{R}}H_0^\ominus \approx 10^{-12} \text{ J mol}^{-1}$ , das entspricht den gegenwärtigen Vermutungen und Rechnungen für ähnliche Moleküle unter Berücksichtigung der sogenannten paritätsverletzenden elektroschwachen Kernkraft in der Chemie (d.h.  $\Delta_{\text{R}}H_0^\ominus = N_{\text{A}}\Delta_{\text{PV}}E$ ). Was ist die Zahl der überschüssigen Moleküle pro Mol bei  $37^\circ\text{C}$  für D/L Asparaginsäure? Diskutieren Sie die Messbarkeit eines solchen Unterschiedes.

**13.3.6** Wie lange würde es dauern, die gleiche Anzahl von Molekülen wie in 13.3.5 berechnet umzuwandeln, wenn man von einem Mol reiner D- bzw. L-Form ausgeht bei einer Temperatur von  $37^\circ\text{C}$  (vgl. 13.3.2)?

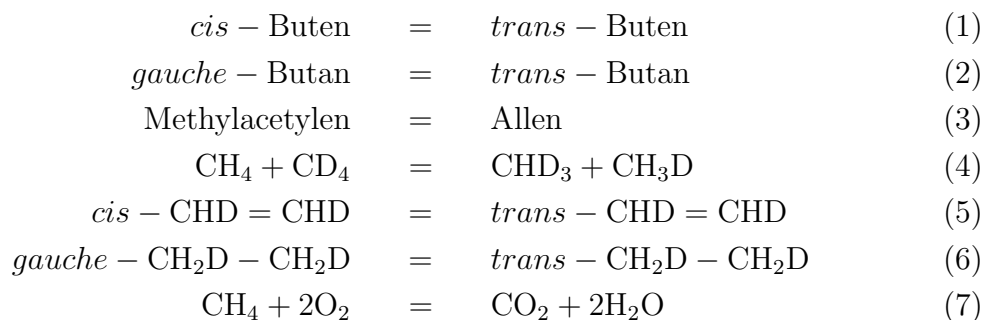
**13.3.7** Die Tunnelzeit  $\tau_{\text{T}} = h/(2\Delta_{\text{PV}}E)$  ist grösser als  $k_{\text{rac}}^{-1}$  bei  $15^\circ\text{C}$  ( $\tau_{\text{T}} > k_{\text{rac}}^{-1}$ ). Was ist der Grenzwert der Tunnelaufspaltung  $\Delta_{\text{PV}}E$ , der mit dieser Angabe vereinbar ist?

**13.3.8** Berechnen Sie aus den Arrheniusparametern die Eyring-Parameter  $\Delta^\ddagger H^\ominus$ ,  $\Delta^\ddagger S^\ominus$  und  $\Delta^\ddagger G^\ominus$  bei  $37^\circ\text{C}$  sowohl für die in 13.3.3 ermittelten Bestwerte von  $A$  und  $E_{\text{A}}$  als auch für die Werte an den statistischen Fehlergrenzen.

**13.3.9** Ein Fossil bekannten Alters (33000 Jahre) weist ein D/L-Verhältnis von 0.28 auf. Berechnen Sie  $k_{\text{rac}}$  bei der Lagertemperatur von  $13.7^\circ\text{C}$ .

### 13.4 Wiederholung aus der Thermodynamik:

Beschreiben Sie in Ihren eigenen Worten mindestens drei unabhängige, prinzipiell verschiedene Wege, wie man die Reaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}H^\ominus$  und Reaktionsentropie  $\Delta_{\text{R}}S^\ominus$  einer chemischen Reaktion experimentell ermitteln kann. Erläutern Sie die nötigen Experimente anhand der Reaktionen und äussern Sie sich jeweils zur praktischen Durchführbarkeit. Ermitteln Sie die betreffenden Werte auch aus Tabellen für 300K und 1000K.



Anmerkung: Eine Kopie des alten Thermodynamikskriptes wird auf Wunsch vieler Studierender als PDF Datei zum persönlichen Gebrauch für Ihre Studienzwecke verschickt.

- 13.5** Leiten Sie Gl. (4.70) aus Gl. (4.71) durch korrektes Differenzieren her (Vorsicht!).
- 13.6** Lesen Sie die Seiten 94-109 (wie verteilt) über die Stereochemie aus dem nun historischen Lehrbuch "Vorlesungen über Theoretische und Physikalische Chemie" von J. H. van't Hoff (Vieweg, Braunschweig 1899). Vollziehen Sie die Argumente für sich selbst nach und stellen Sie Fragen (schriftlich) wo Sie Unklarheiten sehen oder Fehler vermuten. Äussern Sie sich generell zur Bestimmung der relativen und absoluten Konfiguration von Enantiomeren. Seit wann und auf welchem Wege kann man neben der relativen auch die absolute Konfiguration bestimmen?

Version vom 11. Dezember 2012