

Stundenprotokoll vom Montag, 6. Januar 2003

Es fehlen: keine

Geschwindigkeitsgleichung

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Bei Reaktionen, die in wässriger Lösung ablaufen, ist so viel Wasser vorhanden, so dass die Konzentrationsveränderung von Wasser kaum merkbar ist und man sie in Rechnungen vernachlässigen kann.

Wasserstoffproduktion

Säure + unedles Metall → Wasserstoff + Salz
(z.B. HCl + Zn)

Um hier die Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen, kann man statt eine Konzentration zu messen, viel besser den produzierten Wasserstoff auffangen in dessen Volumen bestimmen. Dabei sind 22,4 l Gas = 1 Mol.

Es ist auch möglich, eine pH-Wert Messung durchzuführen. Hierzu benötigt man allerdings ein sehr gutes pH-Meter.

0,1 Mol Salzsäure entspricht einen pH-Wert von 1, wenn sie vollständig dissoziiert. Das bedeutet, dass

$$pH 1 = \frac{10^{-1} \text{ Mol } H_3O^+}{1 \text{ l Wasser}} = 10^{-1} \frac{\text{ Mol } H_3O^+}{l}$$

Angenommen, die Geschwindigkeit bliebe gleich, dann würde zu Anfang die pH-Wert Veränderungen langsam sein, weil der Unterschied der Konzentration der H_3O^+ -Ionen zwischen pH 1 zu pH 2 größer ist als von pH 8 nach pH 9.

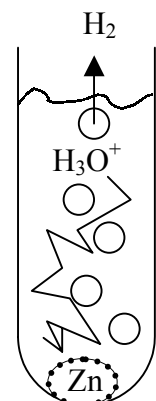
In Wirklichkeit ist aber zu Anfang die Umsetzungsgeschwindigkeit hoch, weil viele H_3O^+ -Ionen vorhanden sind.

$v_h \sim c(H_3O^+) \sim \text{„-}c(H_2)\text{“}$ Anführungsstriche, weil H_2 ein Gas ist und somit keine wirkliche Konzentration gemessen werden kann

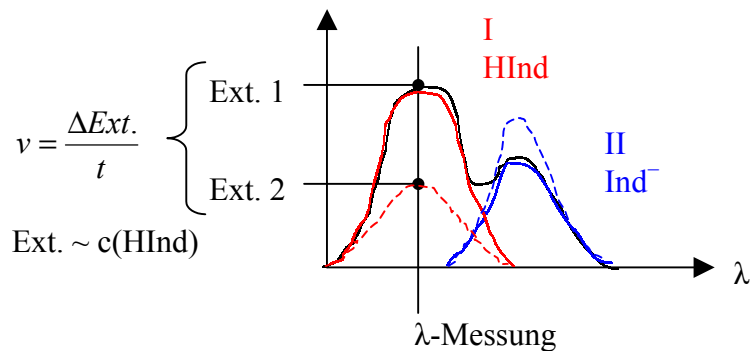
$v_h \sim c(Zn)$

$v_h \sim c(H_3O^+) \cdot [c(Zn)]$ In Klammern, weil $c(Zn)$ wegfällt. Es reagieren auch nur die Zinkatome auf der Oberfläche, so dass deren Konzentration eine Rolle spielt. Da es so viele Zinkatome sind, fallen deren Konzentration nicht ins Gewicht.

$v_h = k_h \cdot c(H_3O^+)$ k_h ist die Geschwindigkeitskonstante



Sehr viele Zn Atome

Extinktion im Fotometer

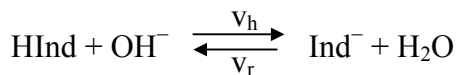
In diesem Beispiel misst man die Extinktion (Absorption) eines Farbstoffes im Fotometer. Der Farbstoff (z.B. Indikator, Abk. Ind) hat zwei Zustände: I) HInd und II) Ind⁻, deren Absorptionen durch die rote und blaue Kurve wiedergegeben wird.

Um hier die Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen, misst man am besten bei einer Wellenlänge, wo nur ein Stoff Einfluss hat. Das Abfahren des gesamten Wellenlängenbereiches, um dann die Fläche unter den Kurven zu ermitteln ist unnötig aufwendig und braucht viel Zeit. Gekennzeichnet ist diese Wellenlänge durch einen senkrechten Strich. Hier misst man nur die Absorption, die durch HInd hervorgerufen wird. Nach einiger Zeit hat HInd zu Ind⁻ reagiert, so dass auch proportional zur Stoffmenge eine andere Absorption zeigt (gestrichelte Kurven). Man erhält zwei Extinktionswerte Ext. 1 und Ext. 2. Die Differenz beider Werte geteilt durch die Zeit t ergibt dann die Reaktionsgeschwindigkeit v.

Enzymreaktionen stoppen

Um eine Reaktion, bei dem ein Enzym mitspielt zu stoppen, kann man die Lösung abkühlen, Metalle hinzugeben, die das aktive Zentrum des Enzyms blockiert (vergiften) oder das Enzym durch Kochen denaturieren, da es um ein Eiweiß handelt und bei zu hoher Hitze die Tertiärstruktur und damit das aktive Zentrum zerstört wird.

Um von der Hin- auf die Rückreaktionsgeschwindigkeit zu gelangen, muss man einfach das negative nehmen: $v_h = -v_r$

Gleichgewicht

$$v_h = k_h \cdot c(\text{HInd}) \cdot c(\text{OH}^-)$$

$$v_r = k_r \cdot c(\text{I}^-) \cdot [\text{c}(\text{H}_2\text{O})] \quad \text{In Klammern, weil } c(\text{H}_2\text{O}) \text{ vernachlässigt wird.}$$

Im Gleichgewicht gilt:

$$v_h = v_r$$

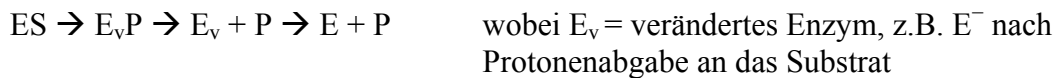
$$k_h \cdot c(\text{HInd}) \cdot c(\text{OH}^-) = k_r \cdot c(\text{I}^-)$$

$$\frac{k_h}{k_r} = \frac{c(\text{I}^-)}{c(\text{HInd}) \cdot c(\text{OH}^-)} \quad \begin{array}{l} \text{MWG = Massenwirkungsgesetz} \\ \text{(Konzentrationen der Produkte durch die} \\ \text{Konzentrationen der Edukte)} \end{array}$$

Zettel: „Enzymkinetik“

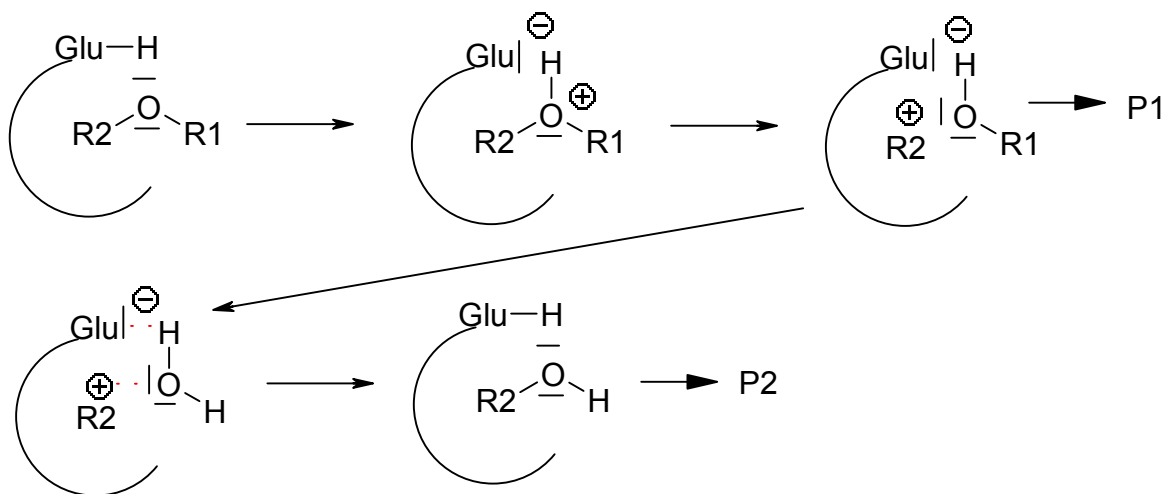
Auf dem Zettel steht „kurzlebiger Enzym-Substrat-Komplex“, was bedeutet, dass der Enzym-Substrat-Komplex (ES) sehr schnell weiterreagiert. Die Umsetzung vom ES zum Enzym-Produkt-Komplex (EP) ist langsam und bestimmt die ganze Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei ist die Schreibweise „ES \rightarrow EP“ nicht ganz richtig, weil das Enzym sich zwischendurch verändert, indem es z.B. ein Proton an das Substrat abgibt (von einer sauren Aminosäure, wie Glutaminsäure) und das Substrat so in das Produkt umwandelt. Am Ende muss das Enzym allerdings wieder in einer Ausgangsform vorliegen, da es sonst seinem Namen nicht gerecht wird.

In die Einzelschritte aufgeteilt könnte das Schema wie folgt aussehen:



Hydrolasen

Hydrolasen sind Enzyme, die mit Hilfe von Wasser Stärken aufspalten. Dabei wird der Sauerstoff in der glykosidischen Bindung protoniert. Dieser dreibindige Sauerstoff ist so instabil, so dass er die glykosidische Bindung aufgespalten wird. Ein Rest ist nun positiv geladen. Durch eine Hydroxidaddition wird die Ladung eliminiert.



Der Kreisausschnitt soll dabei das aktive Zentrum mit einer Glutaminsäure (oben) sein. Das Substrat ist ein Di- oder Polysaccharid, gekennzeichnet durch zwei Reste, verbunden über eine glykosidische Bindung (Sauerstoff). Es entstehen hier zwei Produkte P1 und P2. Am Ende liegt das Enzym wieder in seiner Ausgangsform mit der protonierten Glutaminsäure vor.

Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Enzymreaktionen

- Erhöhung der Konzentration der Enzyme.
- Erhöhung der Konzentration der Substrates.
- Verringerung der Konzentration der Produkte.

Eine Temperaturerhöhung würde nur bis zu einem speziellen Wert eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich bringen. (Je 10°C Temperaturerhöhung eine

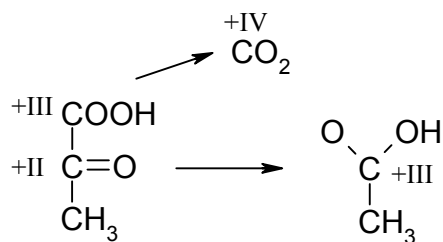
Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit.) Wenn sie zu hoch wird, dann wird das Enzym denaturiert. Jedes Enzym hat eine bestimmte spezifische Temperatur, bei der es am besten arbeiten kann.

Sättigungswert

Zur Grafik 1 auf dem Zettel: (Grafik 3, unten rechts können wir streichen)

Die Geschwindigkeit nähert sich asymptotisch einen Wert, weil dort die maximale Umsetzungsgeschwindigkeit des Substrates durch die in der Lösung vorhandenen Enzyme erreicht ist. Dort sind alle Enzyme mit Substrat ausgelastet, die Lösung ist gesättigt.

Oxidative Decarboxylierung



Einfache Decarboxylierung

(durch Addition von Wasser)

