

10. Übungsblatt

(1) *Markusbeziehung zur Beschreibung des Elektronentransfers*

a) Leiten Sie die Markusbeziehung für die Abhängigkeit der Elektronentransfer-Ratenkonstante von der Gibbs'schen Freien Energie Differenz, der Reorganisationsenergie und der Temperatur her, wie in der Vorlesung angedeutet wurde!

Konkret heißt dies, dass Sie die ausgelassenen Rechenschritte auf der Seite der Hand-Outs zur Vorlesung, die den Titel trägt "Herleitung der Markusbeziehung", nun durchführen sollen. Hierbei ist eine auch für Dritte nachvollziehbare Darstellung gewünscht, d. h. erläuternde Skizze und Sätze sind erforderlich. (5)

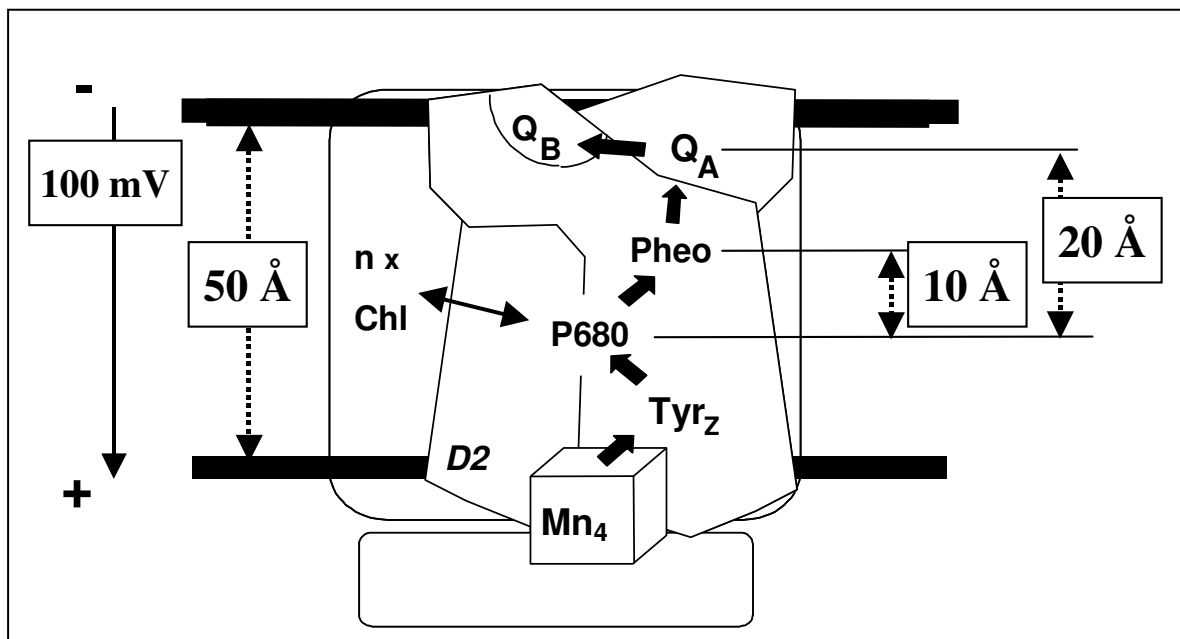
Ein Elektronentransfer (ET) sei durch eine Aktivierungsenergie von 500 meV und ein ΔG_0 von 300 meV gekennzeichnet und durch die Markusbeziehung beschreibbar.

b) Wie groß ist die Reorganisationsenergie? (1)

c) Um welchen Faktor verlangsamt sich der ET, wenn statt bei einer Temperatur von 300 K nun bei einer Temperatur von 280 K gemessen wird? (2)

(2) *Elektronentransfer und elektrische Felder*

Betrachten sie das Schema des Photosystem II, in dem Redoxkofaktoren, auf die Membrannormale projizierte Distanzen zwischen diesen, die Stärke des Bereiches der Membran mit einer geringen Dielektrizitätskonstante (angenommen als 50 Å), sowie die Spannung über der Membran eingezeichnet sind.



Zusätzlich zu den Angaben in dem Bild sei angenommen, dass in der Membran und in dem Teil des Proteins, der sich in dem Membranbereich befindet, die dielektrischen Eigenschaften homogen sind und durch eine relative Dielektrizitätskonstante von 4 gekennzeichnet sind.

a) Berechnen Sie die elektrische Feldstärke, die aus der Membranspannung resultiert, im Inneren der Membran in mV/\AA und V/m ! Vergleichen Sie den Wert mit der Durchbruchfeldstärke für Luft. (2)

b) Bestimmen Sie, um welchen Betrag sich die ΔG_0 -Werte der Radikalpaare $[\text{P680}^+, \text{Pheo}^-]$ und $[\text{P680}^+, \text{Qa}^-]$ durch die Membranspannung von 100 mV verschieben (also $\Delta\Delta G_0$)! (2)

Es sei angenommen, dass der primäre Elektronentransfer Aktivierungsenergie-frei ist und sich gemäß der Marcusbeziehung beschreiben läßt. Der Wert von ΔG_0 für die Bildung von $[\text{P680}^+, \text{Pheo}^-]$ betrage -160 meV ; die Bildung erfolge mit der ET-Ratenkonstante von 300 ns^{-1} bzw. $3 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ (Ratenkonstante der Vorwärtsreaktion ohne Membranspannung).

Wie groß sind:

c) die Ratenkonstante der Rückwärtsreaktion (Rekombination) ohne Membranspannung, (1)

d) die Ratenkonstante der Vorwärtsreaktion mit 100 mV Membranspannung, (1)

e) die Ratenkonstante der Rückwärtsreaktion mit 100 mV Membranspannung? (1)