

Knallgasreaktion: $\Delta G^\circ = -193 \text{ kJ/mol}$ (pH 7)

8.3 Dissoziation

• Elektronegativität: $\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$, $\text{Na}^+ \text{Cl}^- \hat{=} \text{Dipol}$
 $qV = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \stackrel{d=0.3\text{nm}}{\approx} 200 \text{ k}_B T$

in H_2O : $\epsilon = 81 \rightarrow qV \approx \text{einige } k_B T \rightarrow \text{freie Ionen, wegen } dS > 0$

• polare Moleküle: $\left. \begin{array}{l} -\text{OH} \dots \text{Hydroxyl-Gruppe} \\ -\text{NH}_2 \dots \text{Amino-Gruppe} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{gut löslich in } \text{H}_2\text{O} \\ [\rightarrow \text{H-Brücken}] \end{array}$

8.3.1 Säuren & Basen

• reines H_2O : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ (8.16)

$\left. \begin{array}{l} c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ M} \\ c_{\text{H}_2\text{O}} = 55 \text{ M} = \text{const.} \end{array} \right\} \text{MWG: } K_w \equiv [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (10^{-7})^2 \text{ (8.17)}$
 ... Ionenprodukt von H_2O

• Lösungen: $K_w = 10^{-14}$, aber $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$

reines H_2O : $\text{pH} = 7$, neutral

Säure: Bsp: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

$[\text{H}^+] \uparrow \xrightarrow{(8.17)} [\text{OH}^-] \downarrow$, $\text{pH} < 7$

Base: Bsp: $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$

$[\text{OH}^-] \uparrow \rightarrow [\text{H}^+] \downarrow$, $\text{pH} > 7$

• starke Säure: $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{p}K = 2.15 = -\log_{10} K_{e1}$

$\hat{=} K_{e1} \approx \frac{1}{100}$

\rightarrow Dissoziationsgrad $\frac{1}{10}$

schwache " : Carboxyl-Gruppe: $-\text{COOH} \rightleftharpoons \text{COO}^- + \text{H}^+$

Acetyl-Säure, CH_3COOH , $pK = 4.76$

→ Dissoziationsgrad: $\frac{1}{100}$

• starke Basen: Lange NaOH (indirekt)

schwache " : Aminogruppe: $-\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_3^+$ (direkt)

• Neutralisieren

8.3.2 Proteinladung \rightleftharpoons pH

• Protein \equiv Polypeptid

Aminosäuren - Seitenketten α :
 - Ww untereinander } → Proteinfaltung
 - mit H_2O

saurer Seite ketten: $-\text{COOH} \rightleftharpoons \text{COO}^- + \text{H}^+$

$$K_{eq,\alpha} = 10^{-4.4}$$

basische " : $-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}^+$

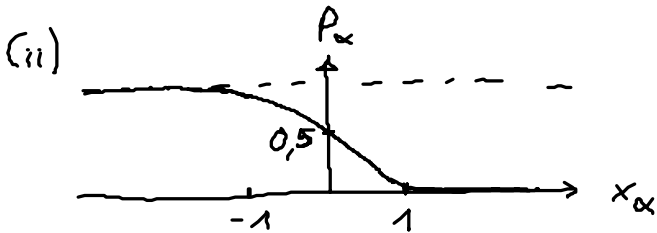
$$10^{-12}$$

protoniert unprotoniert

• Wahrscheinlichkeit für Protonierung: z.B. $P_\alpha = \frac{[-\text{COOH}]}{[-\text{COOH}] + [-\text{COO}^-]}$ }
 MWG: $\frac{[-\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[-\text{COOH}]} = K_{eq,\alpha}$ }

$$\Rightarrow P_\alpha = \frac{1}{1 + K_{eq,\alpha}/[\text{H}^+]} = \frac{1}{1 + 10^{x_\alpha}}, \quad x_\alpha = \text{pH} - \text{p}K_\alpha \quad (8.18)$$

(i) Ladung q auf sauren α : $(-e)(1 - P_\alpha)$ } $q \downarrow$ für $\text{pH} \uparrow$
 " " " basischer α : $e P_\alpha$



Änderung von q , spezifisch für α

• Titration von Proteinlösung:

Kurven, spezifisch für jedes Protein

8.3.3 Elektrophorese \leftrightarrow Protein-Komposition

- Salzlösung: $v_d = \frac{1}{\rho} qE$, Mobilität: $\mu = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{6\pi\eta r a}$
- Makroion \equiv globuläres Protein: $q\mu < 0, 0, > 0$ je nach pH!
- \rightarrow trenne Protein (varianten)
- Bsp: L. Pauling et al 1949: Sichelzellen-Anämie

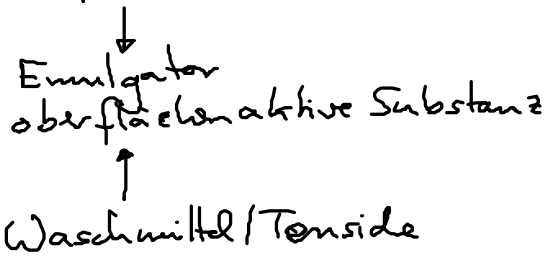
8.4 Selbstaggregation von Amphiphilen

- fundamentales Bauprinzip für Zellen
- hydrophobischer Effekt \leftrightarrow entropischer Natur

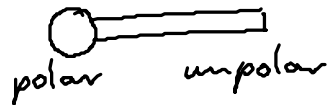
• Öl-H₂O-Phasenseparation

Mayonnaise: stabile Öl-H₂O-Mischung

Grund: Ei-Lecithin - Phospholipid



\Rightarrow amphiphile Moleküle:



\rightarrow reduzieren Öl-H₂O-Oberflächenspannung

\rightarrow Mizellenbildung \rightarrow Emulsionen

Anwendung: Reinigung

- Amphiphile in H₂O: \rightarrow monodisperse Mizellen
- \uparrow \uparrow
 Geometrie hydrophob. Effekt

• McBain (1913). Mizellen existieren

• Theorie: Annahme: (1) $K^+ Olat^- \rightarrow K^+ + Olat^-$

(2) N Monomere ($Olat^-$) \rightleftharpoons 1 Mizelle

$$MWG: \frac{c_N}{(c_1)^N} = K_{eq} \quad (8.19)$$

$$c_{\text{tot}} (\text{Monomere}) = c_1 + N c_N \quad (8.20)$$

$\hat{=}$ 2-Parameter-Modell (N, \hat{K}_{eq})

(8.15) in (8.20)

$$c_{\text{tot}} = c_1 (1 + N \hat{K}_{eq} c_1^{N-1}) \quad (8.21)$$

führe ein: krit. Mizellenkonz. c_* :

$$c_x = c_{\text{tot}}, \text{ so daß } c_{1x} = \frac{1}{2} c_x = N c_{Nx} \xrightarrow{(8.19)} N \hat{K}_{eq} = \left(\frac{2}{c_*}\right)^{N-1}$$

$$\rightarrow \boxed{c_{\text{tot}} = c_1 \left[1 + \left(\frac{2c_1}{c_*}\right)^{N-1} \right]} \quad (8.22)$$

$$c_1 \ll c_* : c_{\text{tot}} \approx c_1$$

$$c_1 \gg c_* : c_{\text{tot}} \approx N c_N$$

rel. osm. Druck:

$$\frac{p_{\text{osm}}}{2 c_{\text{tot}} k_B T} = \frac{c_{\text{tot}} + c_1 + c_N}{2 c_{\text{tot}}} \stackrel{(8.22)}{=} \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1 + N^{-1} \left(\frac{2c_1}{c_*}\right)^{N-1}}{1 + \left(\frac{2c_1}{c_*}\right)^{N-1}} \right] \quad (8.23)$$

\leftarrow , Osmot

2 Fit parameter: N, c_* c_1 als Funktion von $c = c_{\text{tot}} + c_1 + c_N$

numerische Lsg. (8.22) \rightarrow (8.23)

\Rightarrow scharfer Mizellen-Übergang \leftrightarrow Kooperation: geometr. Packung bevorzugt ein N

weitere Verfeinerung:

Bsp: unvollständige Dissociation: s. Buch Kapitel 8.5