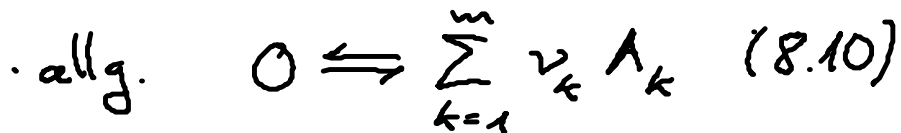


8.2 Chem. Reaktionen



$$\nu_k \begin{cases} > 0 & \dots A_k \dots \text{Produkte, } \leftarrow > L \\ < 0 & \dots A_k \dots \text{Reaktanten, } \leftarrow < L \end{cases}$$

$T, P = \text{const.} \rightarrow G \dots$ freie Enthalpie

Änderung pro Reaktionsschritt (\rightarrow):

$$\Delta G = \sum_k \nu_k \frac{\partial G}{\partial N_k} = \sum_k \nu_k \mu_k \quad (8.11)$$

ν_k Moleküle k

$$\Delta G = \begin{cases} < 0 & \dots \rightarrow \\ > 0 & \dots \leftarrow \\ = 0 & \dots GG \end{cases} \quad (8.12)$$

ideale Gase/verdünnte Lsg.: (8.5) in $\Delta G = 0$

Konvention: $[X] = \frac{c_x}{c_0} = \frac{c_x}{1M}$

$$\mu_k = k_B T \ln \left(\frac{c_k}{c_0} \right) + \mu_k^0(T)$$

$$\Rightarrow \text{MWG: } \frac{[X_{l+1}]^{\nu_{l+1}} \dots [X_m]^{\nu_m}}{[X_1]^{\nu_1} \dots [X_r]^{\nu_r}} = K_{eq} = e^{-\Delta G^0 / k_B T} \quad (8.14)$$

$$\text{mit } \Delta G^0 = \sum_k \nu_k \mu_k^0 \quad (8.15)$$

... Standard-freie Enthalpie

$\mu_k^\circ, \Delta G^\circ \dots$ sind tabelliert!

pK-Wert: $pK \equiv -\log_{10} K_{eq}$

• Bsp. Knallgas-Reaktion: $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$

mit (8.6) $K_{eq} = e^{-\Delta G^\circ / k_B T} = \begin{cases} \gg 1, T \rightarrow 0 \dots \text{zu meist } H_2O \\ \approx 1, T \text{ groß} \dots H_2, O_2, H_2O \\ ? \end{cases}$
($\mu_k^\circ \sim \epsilon_k - \frac{3}{2} k_B T \ln \frac{T}{g}$)

RT: $H_2 + O_2$, kein GG wegen Aktivierungsbarriere!
→ Energiespeicher

• Biochem. Konvention:

(i) in verdünnter Lsg.: $c_{H_2O} = 55M = c_{o, H_2O} \rightarrow [H_2O] = 1$

$c_{o, H^+} = 10^{-7}M \rightarrow [H^+] = 1$ für $pH = 7$

• Prinzip von Le Chatelier: System weicht Zwängen aus

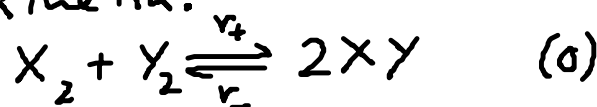
[Bsp: Reaktion: $[X_1] \uparrow \rightarrow$ Reaktion findet statt um $[X_1] \downarrow$]

• o.B. (i) konzentrierte Lsg. (vgl. Zelle)

MWG mit $[X] \rightarrow e^{(\mu - \mu_0) / k_B T}$, $\mu_k(c_1, \dots, c_m)$?

(ii) (8.14) nicht für starke ionische Lsg.: weitreichende elektrostatische WW

• komplexe GG & Kinetik:

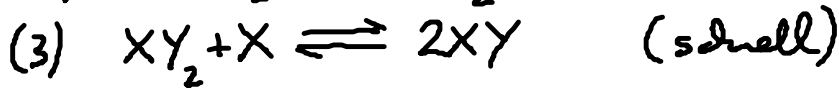
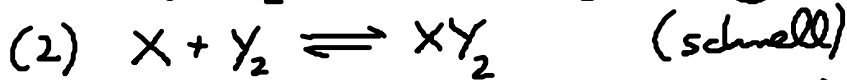
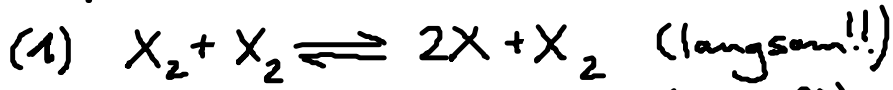


(i) naive Kinetik: $v_+ = k_+ c_{X_2} c_{Y_2} \stackrel{GG}{=} v_- = k_- (c_{XY})^2$

$$\Rightarrow \frac{(c_{XY})^2}{c_{X_2} c_{Y_2}} = \frac{k_+}{k_-} \hat{=} MWG$$

(ii) real: $r_f \sim (c_{X_2})^2 (c_{Y_2})^0$

Lsg: komplexer Reakt. mechanismus



aber $MWG(0) = MWG(1) \times MWG(2) \times MWG(3)$

... im GG sind Details nicht wichtig

• c (Biomoleküle) \neq GG

8.3 Dissoziation

• Elektronegativität: $Cl + e^- \rightarrow Cl^-$, $Na^+ Cl^- \equiv$ Dipol,
 $qV = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \approx 0,3 \text{ nm} \cdot 200 k_B T$
 in H_2O : $\epsilon_r \approx 81 \rightarrow qV \approx \frac{200 k_B T}{81} \times \text{einige } k_B T$
 \rightarrow freie Ionen, wegen $d \gg 0$

• polare Moleküle: $\text{---OH} \dots$ Hydroxyl Gruppen } gut löslich in H_2O
 $\text{---NH}_2 \dots$ Amino-Gruppe }

8.3.1 Säuren & Basen



$c_{H^+} = c_{OH^-} = 10^{-7} M$ } MWG: $K_w \equiv [H^+][OH^-] = (10^{-7})^2$ (8.17)
 $c_{H_2O} = 55 M = \text{const.}$ }

... Ionenprodukt von H_2O

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

reines H_2O : $pH = 7$, neutral

Säuren: Bsp: $HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$

$[H^+] \uparrow \xrightarrow{\text{p. 12}} [OH^-] \downarrow$, $pH < 7$

Basen: Bsp: $NaOH + H_2O \rightleftharpoons Na^+ + OH^- + H_2O$

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

starke Säure: $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$, $pK = 2.15$ [Dissoziationsgrad: $\frac{1}{10}$]

schwache " : Carboxyl-Gruppe:



Acetyl-Säure:

CH_3COOH , $pK = 4.76$ [" : $\frac{1}{100}$]

starke Base: Lauge $NaOH$ (indirekt)

schwache " : Aminogruppe: $-NH_2 + H^+ \rightleftharpoons -NH_3^+$ (direkt)

Neutralisation

8.3.2 Proteinladung \longleftrightarrow pH

Protein = Polypeptid

[Aminosäuren-Seitenketten α :
- Wo untereinander } \rightarrow
- mit H_2O }

saurer Seitenketten: $-COOH \rightleftharpoons COO^- + H^+$

$K_{eq, K} =$ [Protein-faltung]
 $10^{-4.4}$

basische " : $-NH_3^+ \rightleftharpoons NH_2 + H^+$

10^{-12}

protoniert unprotoniert

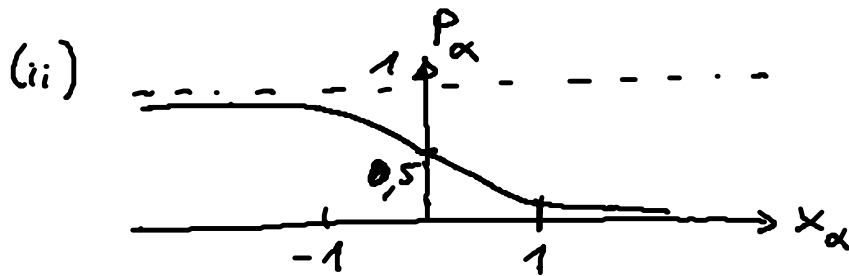
• Wahrscheinlichkeit für Protonierung:

z.B. $P_\alpha = \frac{[-\text{COOH}]}{[-\text{COOH}] + [-\text{COO}^-]}$

MWG: $\frac{[-\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[-\text{COOH}]} = K_{eq,\alpha}$

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

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



Änderung von q , spezifisch für α

• Titration von Proteinlösung: ... spezifisch für jedes Protein

8.3.3 Elektrophorese \leftrightarrow Protein - Konposition

• Salzlösung: $v_d = \frac{1}{\rho} q E$, Mobilität: $\mu = \frac{v}{E} = \frac{1}{6\pi\eta a}$

• Makroion \equiv globuläres Protein: $q \mu < 0, 0, > 0$ je nach pH !
 elektro-
 phoretische
 Mobilität

\rightarrow keine Protein (varianten)