

8.2 Chem. Reaktionen

• allg. $0 \rightleftharpoons \sum_{k=1}^m \nu_k A_k$ (8.10)

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

• $T, P = \text{const.} \rightarrow G \dots$ 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 Molstärke 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: $[X] = \frac{c_x}{c_0} = \frac{c_x}{1M}$

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

$$\Rightarrow \text{MWG: } \frac{[X_{n+1}]^{\nu_{n+1}} \dots [X_m]^{\nu_m}}{[X_1]^{\nu_1} \dots [X_2]^{\nu_2}} = K_{\text{eq}} = e^{-\Delta G^\circ / k_B T} \quad (8.14)$$

mit $\Delta G^\circ = \sum_k \nu_k \mu_k^\circ \quad (8.15)$

... Standard-freie Enthalpie

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

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

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

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

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 wird gezwungen aus

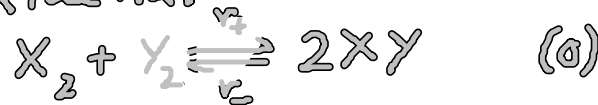
[Bsp: Reaktion: $[X_n] \uparrow \rightarrow$ Reaktion findet statt um $[X_n] \downarrow$]

• 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:

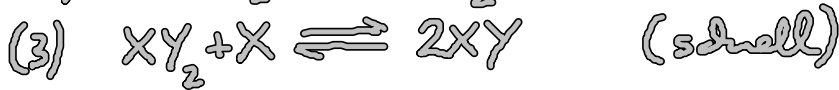


(i) naive Kinetik: $v_+ = k_+ c_{X_2} c_{Y_2} \stackrel{GG}{=} v_- = k_- (c_{XY})^2$

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

(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 (Biomolekular) \neq GG

8.3 Dissoziation

• Elektronegativität: $Cl + e^- \rightarrow Cl^-$, $Na^+ Cl^- \approx$ Dipol,
 $qV = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \approx 200 k_B T$
 in H_2O : $\epsilon_f \approx 81 \rightarrow qV \approx \frac{200 k_B T}{81} \approx \text{einige } k_B T$
 \rightarrow freie Ionen, wegen $dS > 0$

• polare Moleküle: $\left. \begin{array}{l} -OH \dots \text{Hydroxyl Gruppen} \\ -NH_2 \dots \text{Amino-Gruppe} \end{array} \right\} \text{ gut löslich in } H_2O$

8.3.1 Säuren & Basen

• reines H_2O : $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ (8.16)

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

... Ionenprodukt von H_2O

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

reines H_2O : $pH = 7$, neutral

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

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

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

• starke Base: Lauge $NaOH$ (indirekt)

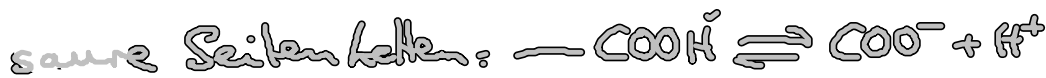
schwache " : Aminogruppe: $-NH_2 + H^+ \rightleftharpoons -NH_3^+$ (direkt)

• Neutralisation

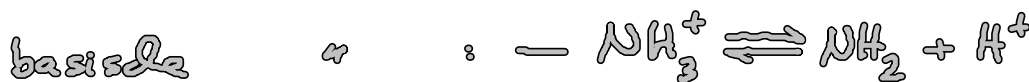
8.3.2 Proteinladung \leftrightarrow pH

• Protein = Polypeptid

[Aminosäuren-Seitenketten α : $\left. \begin{array}{l} - \text{Wo untereinander} \\ - \text{mit } H_2O \end{array} \right\} \rightarrow$



$K_{a, \alpha} = 10^{-4.5}$ [Protein-faltung]



10^{-12}

protoniert unprotoniert

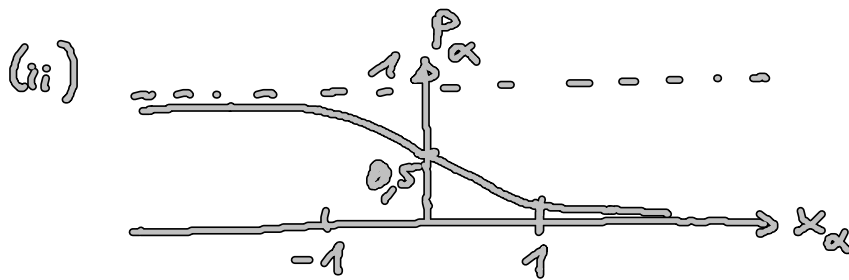
• Wahrscheinlichkeit für Protonierung:

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

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

$$\Rightarrow p_{\alpha} = \frac{1}{1 + K_{a,\alpha}/[\text{H}^{+}]} = \frac{1}{1 + 10^{x_{\alpha}}}, \quad x_{\alpha} = \text{pH} - \text{p}K_{a,\alpha} \quad (\text{B.18})$$

(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: $v_d = \frac{1}{\gamma} q E$, Mobilität: $\mu = \frac{v_d}{E} = \frac{1}{6\pi\eta a}$

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

\rightarrow freie Protein (variieren)