

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

8.3 Dissoziation

- Elektronenegativität: $\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$, $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ = Dipol
 $qV = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \stackrel{d=0.3\text{nm}}{\approx} 200 \text{ kT}$
 in H_2O : $\epsilon = 81 \rightarrow qV = \text{einige kT} \rightarrow$ freie Ionen, wegen $dS > 0$
- polare Moleküle:

- OH ... Hydroxyl-Gruppe	} gut löslich in H_2O [-> H-Bücken]
- NH_2 ... Amino-Gruppe	

8.3.1 Säuren & Basen

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

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

... 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: $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{p}K = 2.15 = -\log_{10} K_1$

$$\approx K_1 \approx \frac{1}{100}$$

\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 = Polypeptid

Aminosäuren - Seitenketten α :
 - Ww unbeeinträchtigt } → Protein-faltung
 - mit H_2O

saurere Seite Ketten: $-\text{COOH} \rightleftharpoons \text{COO}^- + \text{H}^+$

$$K_{eq,\alpha} = 10^{-4.6}$$

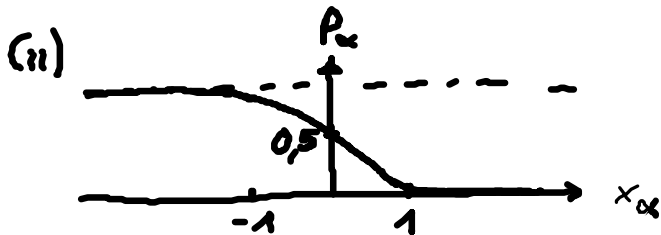
basische " : $-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}^+$
 protoniert unprotoniert

$$10^{-11}$$

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

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

(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 \rightarrow Protein-Komposition

- Salzlösung: $v_d = \frac{1}{f} qE$, Mobilität: $\mu = \frac{1}{f} = \frac{1}{6\pi\eta a}$
- Makroion \equiv globuläres Protein: $q\mu < 0, 0, > 0$ je nach pH!
- \rightarrow trenne Protein (varianten)
- Bsp: L. Pauling et al 1948: Sichelzellen-Anämie

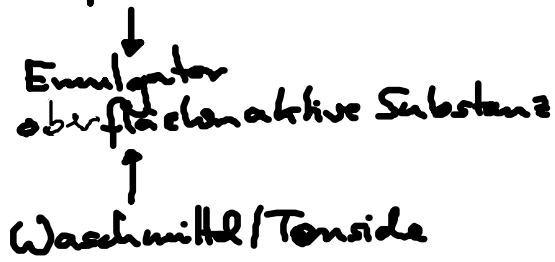
8.4 Selbstaggregation von Amphiphilen

- fundamentales Bauprinzip für Zellen
- hydrophober 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 Geometrie \uparrow hydrophob. Effekt
- McBain (1913). Mizellen existieren

• Theorie: Annahme: (1) $K^+ O_{\text{ant}}^- \rightarrow K^+ + O_{\text{ant}}^-$

(2) N Moleküle (O_{ant}^-) \rightleftharpoons 1 Mizelle

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

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

≙ 2-Parameter-Modell (N, K_{eq})

(8.15) in (8.20)

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

führe ein: krit. Mizellenkonz. c_x :

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

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

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

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

rel. osm. Druck:

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

←, oben

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)

→ scharfer Mizellen-Übergang ↔ Kooperation: geom. Packung bevorzugt ein N

• weitere Verfeinerung:

Bsp. unvollständige Dissociation: s. Buchkapitel 8.5