

8.3. Dissoziation

- Elektronnegativität: $\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$, $\text{Na}^+\text{Cl}^- = \text{Dipol}$, $qV = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \approx 200 \text{ kBT}$ ($d = 0.3 \text{ nm}$)
- In H_2O : $\epsilon = 81 \rightarrow qV \approx \text{einige kBT} \rightarrow \text{freie Ionen, wegen } dS > 0$
- polare Moleküle: $\sim \text{OH}$ Hydroxylgruppe } gut löslich in H_2O
 $\sim \text{NH}_2$ Aminogruppe } (nehmen an H-Brücken teil)

8.3.1. Säuren und Basen

- reines H_2O : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ (8.16)
- $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ M}$ } MWG: $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (10^{-7})^2$ (8.17)
 $c_{\text{H}_2\text{O}} = 55 \text{ M} \approx \text{const.}$ } 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: $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{pK} = 2.15$
- schwache " : Carboxyl-Gruppe: $-\text{COOH} \rightleftharpoons \text{COO}^- + \text{H}^+$ $\text{pK} = 4.76$
- starke Base: Lauge: NaOH (indirekt)
- schwache " : Aminogruppe $-\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_3^+$ (direkt)
- Neutralisation: $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

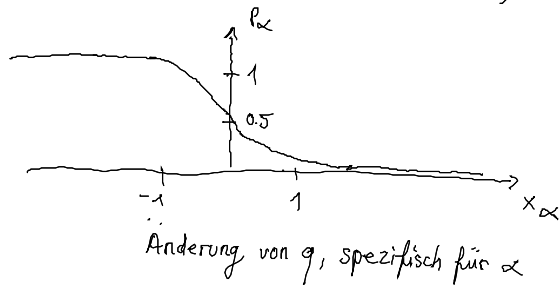
8.3.2. Proteinladung \leftrightarrow pH

- Protein = Polypeptid: [Folie] [Fig. 2.15]
- [Aminogruppen - Seitenketten α : $\left. \begin{array}{l} - \text{Ww untereinander} \\ - \text{mit } \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\} \rightarrow \text{Protein-faltung}$
- säure Seitenketten: $-\text{COOH} \rightleftharpoons \text{COO}^- + \text{H}^+$ $K_{\text{eq},\alpha} = 10^{-4.76}$
- basische " : $-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}^+$ \vdots
 10^{-12}
 protoniert unprotoniert

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

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

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



- Titration von Proteinlösung: [Fig. 8.1] spezifisch für jedes Protein

8.3.3. Elektrophorese \leftrightarrow Protein-Komposition

- Satzlösung: $v_d = \frac{1}{\rho} \cdot q \cdot E$, Mobilität $= \mu = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{6\pi\eta a}$
- Makroion = globuläres Protein: $q\mu < 0, q\mu = 0, q\mu > 0$ je nach pH !
→ trenne Protein (varianten)
- Bsp: L. Pauling et al. 1949: Sichelzellen - Anämie → [Kopie/Folie]

8.4. Selbstaggregation von Amphiphilen

- fundamentales Bauprinzip der Zellen
- hydrophober Effekt \leftrightarrow entropische Natur [Fig. 7.15]
- Öl-H₂O-Phasenseparation

Mayonnaise: stabile Öl-H₂O-Mischung

Grund: Ei-lezithin-Phospholipid

↓

Emulgator

flächenaktive Substanz

↑

Waschmittel / Tenside

$$\text{rel. osm. Druck: } \frac{p_{\text{osm}}}{2 c_{\text{tot}} k_B T} = \frac{(c_{\text{tot}} + c_1 + c_N)}{2 c_{\text{tot}}} \stackrel{(8.22)}{=} \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1 + N^{-1} \left(\frac{2c_1}{c_*} \right)^{N-1}}{1 + \left(\frac{2c_1}{c_*} \right)^{N-1}} \right) \quad (8.25)$$

2 Fitparameter: N, c_*

numerische Lösung von (8.22) \rightarrow (8.25), c_1 als Funktion von $c = c_{\text{tot}} + c_1 + c_N$

[Fig. 8.6]

\Rightarrow scharfen Mizellen-Übergang \leftrightarrow Kooperation: geometrische Packung bevorzugt

\rightarrow weitere Verfeinerungen (Bsp. unvollständige Dissoziation): mehr exp. Daten
(\rightarrow 8.5)