

### 8.3. Dissoziation

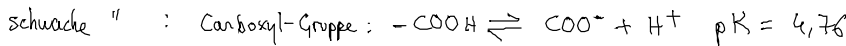
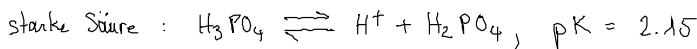
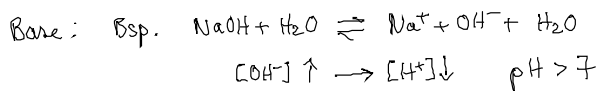
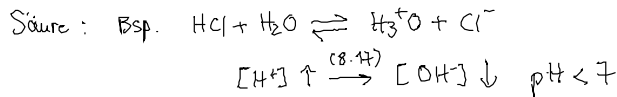
- Elektronnegativität:  $\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+\text{Cl}^- = \text{Dipol}$ ,  $qV = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \approx 200 \text{ kBT}$  ( $d = 0.3 \text{ nm}$ )
- in  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\epsilon = 81 \rightarrow qV \approx \text{einige kBT} \rightarrow \text{freie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

#### 8.3.1. Säuren und Basen

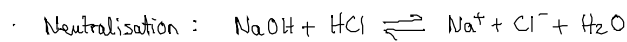
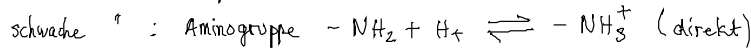
- reines  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$  (8.16)
- $$\left. \begin{array}{l} c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ M} \\ c_{\text{H}_2\text{O}} = 55 \text{ M} = \text{const.} \end{array} \right\} \text{MWG: } K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (10^{-7})^2 \text{ (8.17)}$$

Ionenprodukt von  $\text{H}_2\text{O}$

- Lösungen:  $K_w = 10^{-14}$ , aber  $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$
- reines  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{pH} = 7$ , neutral



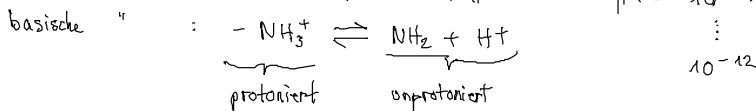
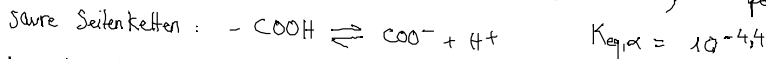
starke Base: Lauge:  $\text{NaOH}$  (indirekt)



#### 8.3.2. Proteinladung $\leftrightarrow$ pH

Protein = Polypeptid: [Folie] [Fig. 2.15]

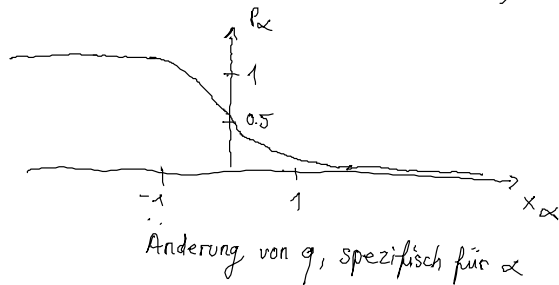
[Aminogruppen - Seitenketten  $\alpha$  :   
 - Ww untereinander }   
 - mit  $\text{H}_2\text{O}$  }  $\rightarrow$  Protein-  
 faltung ]



- 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  $\alpha$ :  $-e(1 - P_\alpha)$
  - " " basischen  $\alpha$ :  $e \cdot P_\alpha$
- }  $q \downarrow$  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-H<sub>2</sub>O-Phasenseparation

Mayonnaise: stabile Öl-H<sub>2</sub>O-Mischung

Grund: Ei-lezithin-Phospholipid

↓

Emulgator

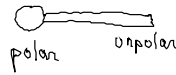
flächenaktive Substanz

↑

Waschmittel/Tenside

⇒ amphiphile Moleküle :

[Fig. 8.3]



→ reduzieren Öl-H<sub>2</sub>O-Oberflächenspannung

→ Mizellenbildung → Emulsion [Fig. 8.4]

Anwendung : Reinigung

• Amphiphile in H<sub>2</sub>O → monodisperse Mizellen [Fig. 8.5]  
                                   ↑                                    ↑  
                                   Geometrie                            hydrophobischer Effekt

• The Bain (1913) : Mizellen existieren (session chair : nonsense)  
 [Fig. 8.6]

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

(2)  $N \text{ Monomere } (Oleat^-) \rightleftharpoons 1 \text{ Mizelle}$

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

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

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

(8.19 in 8.20)

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

führe ein : krit. Mizellenkonz.  $c_*$  :

$$c_* = c_{tot} \quad \text{so dass} \quad c_{1*} = \frac{1}{N} c_* = N c_{N*} \xrightarrow{(8.19)} N \hat{K}_{eq} = \left( \frac{2}{c_*} \right)^{N-1}$$

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

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

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

$$\text{rel. osm. Druck: } \frac{p_{\text{osm}}}{2 c_{\text{tot}} k_B T} = \frac{(c_{\text{tot}} + c_1 + c_N) \quad (8.22)}{2 c_{\text{tot}} \quad (8.20)} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1 + N^{-1} \left( \frac{2c_1}{c_*} \right)^{N-1}}{1 + \left( \frac{2c_1}{c_*} \right)^{N-1}} \right) \quad (8.25)$$

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]

$\Rightarrow$  scharfer Mizellen-Übergang  $\leftrightarrow$  Kooperation: geometrische Packung bevorzugt

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