

Lösung 4

Musterlösung zum Übungsblatt 4 vom 12.3.2016

1 Ostwald-Viskosimeter

1. Mit dem Hinweis aus der Angabe wird zuerst der Druck einer Flüssigkeitssäule (Kapillare) aus der Höhe L und der Dichte ρ der Flüssigkeit in der Kapillare. Für einen zylindrischen Querschnitt der Kapillare, ist die Kraft pro Einheitsfläche (Druck) definiert als:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} = \frac{V \rho g}{A} = \frac{A L \rho g}{A}$$

Aus $p = L \rho g$ kann nun die Hagen-Poiseuille Gleichung geschrieben werden:

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi R^4 L \rho g}{8 \eta L} \quad (1)$$

Diese Gleichung kann so umgeformt werden, dass die flüssigkeitsspezifischen Variablen separiert werden:

$$\frac{\eta}{\Delta t \rho} = \underbrace{\frac{\pi R^4 g}{8 \Delta V}}_{K_{\text{Viskosimeter}}} \quad (2)$$

Die rechte Seite der Gleichung ist jetzt eine Konstante, die von der Geometrie des Viskosimeters und der Gravitationskonstante abhängt. Der Quotient $\frac{\eta}{t \rho}$ ist für ein gegebenes Ostwald-Viskosimeter für jedes Lösungsmittel gleich.

2. Die Viskosimeterkonstante K lässt sich aus der Durchlaufzeit t_w , der Viskosität η und der Dichte ρ_w von Wasser berechnen.

$$\begin{aligned} K &= \frac{\eta_w}{\rho_w t_w} \\ &= \frac{1.0 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}}{998 \text{ kg m}^{-3} \cdot 427 \text{ s}} \\ &= 2.35 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2} \end{aligned}$$

3. Mit der in Teilaufgabe 2 bestimmten Viskosimeterkonstanten berechnet man die Viskosität des anderen Lösungsmittels.

$$\begin{aligned} \eta_L &= K \cdot \rho_L \cdot t_L \\ &= 2.35 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2} \cdot 1026 \text{ kg m}^{-3} \cdot 340 \text{ s} \\ &= 8.2 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

2 Partikelradius von Lysozym

1. Der Reibungskoeffizient bei 293.15 K ist gegeben durch:

$$f = \frac{k_B T}{D} = 3.68 \times 10^{-11} \text{ kg s}^{-1}. \quad (3)$$

Der Partikelradius lässt sich mit Hilfe des Reibungskoeffizienten folgendermassen berechnen:

$$r = \frac{f}{6\pi\eta} = 1.95 \text{ nm}. \quad (4)$$

2. Das Partikelvolumen pro Molekül ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} V &= \left(\frac{\partial V}{\partial m} \right) m \\ &= \tilde{V} m = \tilde{V} \frac{M}{N_A} \\ &= 1.64 \times 10^{-26} \text{ m}^3 = 16.4 \text{ nm}^3 \end{aligned} \quad (5)$$

Der Partikelradius lässt sich mit Hilfe des Partikelvolumens folgendermassen berechnen:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = 1.58 \text{ nm}. \quad (6)$$

3. In der Berechnung des Partikelradius aus den Reibungskoeffizienten werden auch die Wassermoleküle, die an die Oberfläche des Lysozymmoleküls gebunden sind, miteinbezogen. Der in Teilaufgabe 1 berechnete Radius ist 4-5 Å grösser, als der in Teilaufgabe 2 berechnete, was ca. 3 Schichten von Wassermolekülen entspricht.

3 Elektrophorese und Ionengeschwindigkeit

Für die durchzuführenden Berechnungen werden folgende physikalische Konstanten benötigt:

Grösse	Wert
Faraday-Konstante	$F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Ideale Gaskonstante	$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Elementarladung des Elektron	$e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

1. Es gilt: $\vec{F}_{\text{Elek}} = q \cdot \vec{E}$ und $\vec{F}_R = -f \cdot \vec{v}$.

Zur Berechnung der Ladung q aus der Ladungsdichte σ benötigt man die Oberfläche A der kugelförmigen Zelle. Diese berechnet sich aus dem Radius r der Kugel nach

$$A = 4\pi r^2 = 4\pi \cdot (3.5 \times 10^{-6} \text{ m})^2 = 1.54 \times 10^{-10} \text{ m}^2. \quad (7)$$

Damit gilt für die Ladung q :

$$q = \sigma A = \frac{1.60 \times 10^{-19} \text{ C}}{8.0 \cdot (10^{-9} \text{ m})^2} \cdot 1.54 \times 10^{-10} \text{ m}^2 = 3.1 \times 10^{-12} \text{ C}. \quad (8)$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit \vec{v} ist dann konstant, wenn sich die elektrische Kraft \vec{F}_e und die Reibungskraft \vec{F}_r gegenseitig aufheben. Der Ansatz lautet also:

$$\vec{F}_{\text{Elek}} + \vec{F}_R = 0 \quad (9)$$

$$\vec{F}_{\text{Elek}} = -\vec{F}_R \quad (10)$$

$$q \vec{E} = f \vec{v}. \quad (11)$$

Wir betrachten hier vereinfacht den Fall einer eindimensionalen Bewegung. Somit sind \vec{F}_{Elek} und \vec{F}_R zueinander parallel (auch wenn sie in entgegengesetzte Richtungen wirken) und man kann sie durch ihre Beträge ersetzen. Man kann also in Gleichung (11) den Betrag von \vec{E} einsetzen und nach v auflösen:

$$\begin{aligned} v &= \frac{q E}{f} = \frac{q E}{6 \pi \eta r} \\ &= \frac{3.1 \times 10^{-12} \text{ C} \cdot 7500 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ C}^{-1} \text{ m}^{-1}}{6\pi \cdot 1.3 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 3.5 \times 10^{-6} \text{ m}} = 27 \text{ cm s}^{-1}. \end{aligned} \quad (12)$$

2.

- a) Nach Gleichung (12) ist die Geschwindigkeit direkt proportional zum Zellradius:

$$v = \frac{q E}{6 \pi \eta r} = \frac{\sigma A E}{6 \pi \eta r} = \frac{\sigma 4\pi r^2 E}{6 \pi \eta r} = \frac{\sigma 2r E}{3 \eta}$$

- b) Nein. Doppelsträngige DNA ist nicht kugelförmig und daher besitzt der Reibungskoeffizient keine r^{-1} Abhängigkeit. Während das Ladung-zu-Grösse Verhältnis einer Zelle mit r^2 skaliert, ist das nicht der Fall für DNA. Die Beziehung zwischen Ladung und Grösse bei DNA ist komplizierter und hängt von der Form und der Konformation der DNA ab, welche wiederum von der Länge der DNA bestimmt werden.
- c) Im Gegensatz zu DNA besitzen Proteine aufgrund der variablen Sequenz und der Gegenwart von geladenen Aminosäuren kein universales gültiges Ladung-zu-Masse Verhältnis. Ausserdem lässt sich aus der Masse nicht direkt auf die Grösse eines Proteins schliessen. So kann zum Beispiel ein in die Länge gezogenes Protein eine höhere Masse besitzen als ein kugelförmiges. Daher ist die elektrophoretische Mobilität von Proteinen in ihrer nativen Form schwierig bis unmöglich zu interpretieren. SDS ist ein negativ geladenes Denaturierungsdetergens, welches ein Protein in einem Ausmass an das Protein bindet, das von der Masse des Proteins abhängt, was zu einem konstanten Verhältnis von Masse zu Ladung führt - die Ladung stammt dabei von SDS. Desweiteren werden Proteine von SDS entfalten, was zu einem einigermaßen gut interpretierbaren Verhältnis von Masse zu Grösse führt und so die elektrophoretische Mobilität abschätzen lässt.
- d) Die Gel-Matrix beeinflusst die Mobilität der analysierten Moleküle und kann so modifiziert werden, damit eine möglichst optimale Aufteilung entsteht, welche sich besser interpretieren lässt. Aus Gleichung (12) geht hervor, dass die Diffusion und der Reibungskoeffizient am stärksten vom Gel beeinflusst werden.

3. Die auf das Ion wirkende elektrische Kraft entlang der x -Achse ist

$$\vec{F}_{\text{Elek}} = q\vec{E} = z_i e_0 \vec{E}, \quad (13)$$

die resultierende Reibungskraft ist dann

$$\vec{F}_R = -f\vec{v}_x. \quad (14)$$

Nach einer gewissen Zeit stellt sich eine konstante Geschwindigkeit der Ionen ein (d.h. die vektorielle Summe aller Kräfte ist Null: $\vec{F}_{\text{Elek}} + \vec{F}_R = 0$ und man erhält

$$\vec{v}_x = \frac{z_i e_0 \vec{E}}{f}. \quad (15)$$

Mit $\vec{E} = -\frac{d\varphi}{dx}$ (die Richtung des elektrischen Feldes ist gleich der Richtung der Kraft, welche auf eine positive Ladung im Feld wirkt) und $f = \frac{k_B T}{D_i}$ lässt sich die Geschwindigkeit der Ionen wie folgt berechnen:

$$\vec{v}_x = -\frac{D z_i e_0}{k_B T} \frac{d\varphi}{dx} = -D \frac{z_i F}{RT} \frac{d\varphi}{dx}, \quad (Q.E.D.). \quad (16)$$

4. Wie in Aufgabe 3.3 gezeigt, berechnet sich der Betrag der Driftgeschwindigkeit der Ionen nach:

$$v_x = \left| -D \frac{z_i F}{RT} \frac{d\varphi}{dx} \right| \quad (17)$$

Für einen Plattenkondensator (mit linearem Potentialabfall) gilt: $E = \frac{U}{d}$. Somit folgt:

$$\begin{aligned} v_{\text{H}^+} &= D_{\text{H}^+} \frac{z_i F U}{RT d} \\ &= 9.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \cdot \frac{1.0 \cdot 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}}{8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} \cdot \frac{1.23 \text{ J C}^{-1}}{11 \text{ cm}} \\ &= 0.000405 \frac{\text{cm}}{\text{s}} = 4.05 \times 10^{-6} \frac{\text{m}}{\text{s}}. \end{aligned} \quad (18)$$

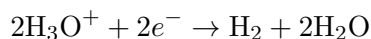
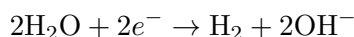
5. Anzunehmen, dass Protonen in Wasser "klassisch" diffundieren, ist falsch. Durch die Umstrukturierung von Wasserstoffbrücken werden Protonen sehr viel schneller durch das Wasser geleitet, als Ionen in Wasser diffundieren können (Grotthuss-Mechanismus). Die Solvatisierung eines Ions und die daraus resultierende Diffusion stehen in einem komplizierten Zusammenhang. Vereinfachend ausgedrückt kann man jedoch sagen, dass die Anzahl der Wassermoleküle, welche sich ordnend um das Ion anlagern, den effektiven Ionenradius vergrößern und somit den Diffusionskoeffizienten beeinflussen. Aus diesem Grund kann sich Cs^+ schneller in Wasser bewegen als Li^+ , da es weniger Wassermoleküle um sich herum ordnet.
6. Der Fluss von Ionen in einem elektrischen Feld wird bestimmt aus der Konzentration und der Geschwindigkeit der Ionen: $\Phi_{\text{Elek}} = c v$. Das Nernst-Planck Gesetz beschreibt den Fluss von Ionen unter Einfluss von sowohl einem Gradienten

des elektrischen Potentials und einem Konzentrationsgradienten (Φ_{Diff}). Der totale Fluss Φ_{Tot} von Ionen ist daher die Summe der beiden Flüsse:

$$\Phi_{\text{Tot}} = \Phi_{\text{Diff}} + \Phi_{\text{Elek}} = \underbrace{-D \frac{dc}{dx}}_{\text{1. Fick'sches Gesetz}} + cv$$

7. a) Der diffusionsgetriebene Anteil des Flusses zu Anfang der Elektrolyse verschwindet, da basierend auf dem Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers die Konzentration an H_3O^+ - und OH^- -Ionen konstant ist ($\frac{dc_i}{dx} = 0$). Der Ionenfluss wird daher zu diesem Zeitpunkt allein vom elektrischen Feld, in dem sich die Ionen bewegen, bestimmt.
- b) Während der fortlaufenden Elektrolyse wird Wasser an der Kathode zu Wasserstoffgas und Hydroxid-Ionen reduziert und an der Anode zu Sauerstoffgas und Hydronium-Ionen oxidiert. Mit der Zeit entsteht ein Überschuss an OH^- -Ionen an der Kathode und ein Überschuss an H_3O^+ -Ionen an der Anode. Der Kathodenraum wird folglich leicht basisch und der Anodenraum leicht sauer. Ohne Ausgleichsströmungen würde die Elektrolyse schnell zum Erliegen kommen und der totale Ionenfluss null werden. Theoretisch könnte die Diffusion auf die Ladungsverteilung einen ähnlich grossen Einfluss haben wie das anliegende elektrische Feld. Es erfolgt aber keine statische Aufladung der Elektroden, da die negativen Hydroxid-Ionen zur positiven Anode und die positiven Oxonium-Ionen zur negativ geladenen Kathode wandern. Wegen der hohen Spannung laufen sowohl an der Anode als auch an der Kathode Sekundärreaktionen ab, bei denen die OH^- -Ionen und H_3O^+ entladen und neutralisiert werden. Ein kontinuierlicher Ionentransport wird aufrecht erhalten. Zusammengefasst laufen folgende Reaktionen ab:

Kathode:



Anode:

