

7.3.2 Osmotischer Fluß

• allgemeine lineare Beziehung:

$$\begin{pmatrix} j_v \\ j_s \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} \\ P_{21} & P_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta p \\ \Delta c \end{pmatrix} \quad (7.10)$$

- semipermeable Membran:

$$j_s = 0 \iff P_{21} = P_{22} = 0$$

aus $j_v = 0$ im Perm. GG

$$\text{und } \Delta p = \Delta c k_B T \longrightarrow \begin{aligned} P_{11} &= L_p \\ P_{12} &= -L_p k_B T \end{aligned}$$

- allgemein: $P_{12} \neq -L_p k_B T$

aber Onsager:
$$P_{21} = \bar{c} \left(\frac{P_{12}}{k_B T} + L_p \right) \quad (7.11)$$

7.4 Repulsive, elektrostatische WW

• Bjerrum-Länge:
$$l_B = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \quad (7.13)$$

7.4.1 Poisson-Boltzmann-Gl.

• Ges: $\underline{E} = -\text{grad } V$

• i.a.: Gegenionen & Kationen in der Salzlsg. $\hat{=}$ Elektrolyt:

Dichte: $c_i(\underline{r})$, Ladung: $z_i e$, $i=1, \dots, N$

Valenz

$|z_i| = 1$: monovalent

• Gauss: $\text{div}(z_i \epsilon_0 \underline{E}) = \rho(\underline{r}) = e \sum_{i=1}^N z_i c_i(\underline{r})$

Nernst/Boltzmann: $c_i(\underline{r}) = c_{oi} e^{-e z_i V(\underline{r}) / k_B T}$ } $\underline{E} = -\text{grad } V$

$$\boxed{\nabla^2 V(\underline{r}) = -\frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_{i=1}^N z_i c_{oi} e^{-e z_i V(\underline{r}) / k_B T}} \quad (7.14)$$

... Poisson-Boltzmann-Gl.

$V(\underline{r})$... elektrochem. Potential

c_{oi} ... Referenzdichten

& Randbedingung: Makroion

Flächen-Ladungsdichte an 0

Gauss: $\boxed{\underline{E} \cdot \underline{n} \Big|_0 = -\underline{n} \cdot \underline{\nabla} V \Big|_0 = \frac{G^{\pm}}{\epsilon_r \epsilon_0}} \quad (7.15)$

\underline{n} ... Oberflächennormale

• Molekularfeld ("mean-field") Näherung:

pot. Energie: $e z_i V(\underline{r})$ anstatt $\sum_j \frac{e^2 z_i z_j}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r}$

Summe über alle Ionenpaare

7.4.2 Diffuse Ladungsschicht I

7.4.3 Diffuse Ladungsschicht II

7.4.4 Repulsion \leftrightarrow Ionenwolke

7.4.5 Andere Geometrien (in Salzlösung)

• Kugelw:



linearisierte PB: $V(r) \sim \frac{e^{-r/\lambda_D}}{r}$



Wechselwirkungspotential:

$$U(d) = F(d) - F(\infty) \sim \frac{e^{-d/\lambda_D}}{d+2R}$$

freie Energie

... Yukawa!!

• Stärke, DNS?

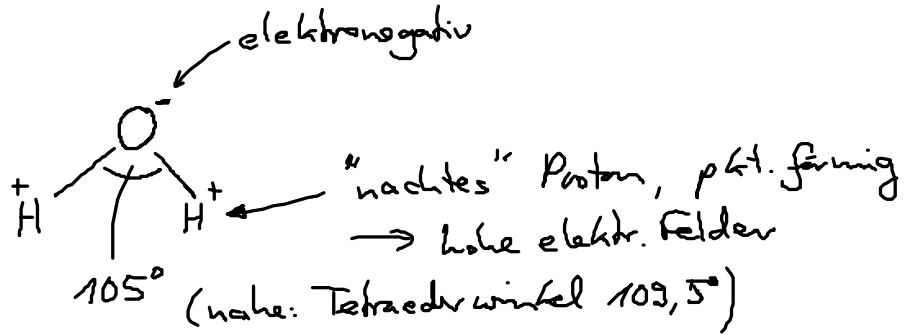


7.5 Wasser

7.5.1 Wasserstoff-Brücken

• H₂O-Molekül: polar

Dipol +
höhere
Multipole



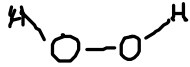
starker Dipol $\rightarrow \epsilon_v = 81!$
 \rightarrow Mikrowelle

• Wasserstoffbrücken:

7.5.2 Lösungen in H₂O

• kleine unpolare Moleküle:

H₂O₂: sehr gute Mischbarkeit \rightarrow volle H-Brücken



Zucker: gute

" \rightarrow H-Brücke

Öl: schlechte

" \rightarrow keine H-Brücken

(CH₂-Kette)

hydrophober Effekt: entropischer Herkunft!

pro Molekül
in Lsg

$$\Delta F = \underbrace{\Delta E}_{< 0} - T \underbrace{\Delta S}_{< 0} > 0$$

(udw)