

7.5.2 Lösungen in H₂O

• Kleine unpolare Moleküle: ...

Öl: schlechte Mischbarkeit → keine H-Brücken

↳ hydrophober Effekt: entropischer Herkunft!

pro Molekül
in Lsg. $\Delta F = \underbrace{\Delta E}_{< 0} - T \underbrace{\Delta S}_{< 0} > 0$
(vdw)

(i) Bsp: C₃H₈: $\Delta E = -3,2 k_B T_r$, $-T_r \Delta S = 9,6 k_B T_r \rightarrow \Delta F = 6,4 k_B T_r$

(ii) Lösbarkeit ↓ für T ↑

(iii) CH₂-Ketten: $\frac{\Delta F}{A} = 3 k_B T_r / \text{nm}^2$

• Kleine polare Moleküle: $\Delta F < 0$ mit ΔE (elektrostatisch) < 0 , $\Delta S < 0$

• große unpolare " :

Bsp: H₂O-Luft-Grenzfläche → verhindert volle H-Brücken ↔
energetischer Beitrag
→ $\sigma = 0,072 \text{ J/m}^2$

• unpolares Lsg.mittel: große Bornsche Selbstenergie polarer Moleküle!

$$\left[\sim \frac{q^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_r r} \right]$$

7.5.3 Hydrophobe Ww

• W. Kauzmann (1959):

unpolare Oberflächen in H₂O → Anziehung: schwach, kurzreichweitig
entropischer Natur

↔ reduziert Fläche unpolare Oberflächen

Bsp: α Selbst- Mikrotubuli, erhöht für T ↑
 β aggregieren

8. Chemische "Kräfte" & Selbst-Aggregation

„Chemische Reaktionen“ \rightarrow Energiequelle für Zell-Vorgänge
 \rightarrow Teilchen | zu | fahr!

8.1 Chem. Potential

• Energiebild: $dE = dQ + dW_{\text{med}} + dW_{\text{chem}}$
 $= TdS - p dV + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dN_{\alpha}$

Energiezufuhr
pro Teilchen

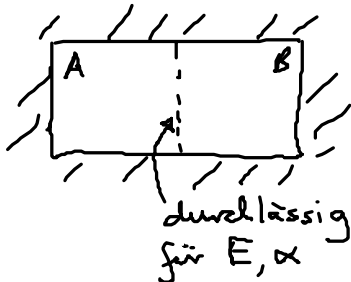
$$\mu_{\alpha} = \left. \frac{\partial E}{\partial N_{\alpha}} \right|_{S, V, N_{\beta}, \beta \neq \alpha} \quad (8.1)$$

• Entropiebild: $dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{T} dN_{\alpha}$

Entropiezufuhr
pro Teilchen

$$\mu_{\alpha} = -T \left. \frac{\partial S}{\partial N_{\alpha}} \right|_{E, V, N_{\beta}, \beta \neq \alpha} \quad (8.2)$$

„chem. GG“:



$$dS = 0$$

$$\mu_{A, \alpha} = \mu_{B, \alpha} \quad (8.3)$$

\rightarrow Phasen-GG:

\rightarrow chem. Reakt

\rightarrow Enzyme: $1 \rightleftharpoons 2$

$\mu_{A, \alpha} > \mu_{B, \alpha}$: „entrop.“ Kraft für Teilchentransport $A \rightarrow B$

• ideales Gas & verdünnte Lsg:

$$\hookrightarrow E = E_{kin} + \sum_{\alpha} N_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \quad (8.4)$$

innere Energie der Molek. (QM: Energie-EW)

Sakur-Tetrode-Formel (6.4): $S = S(E_{kin}, \dots)$

$\alpha=1$
Übungen

$$\mu = k_B T \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) + \mu^{\circ}(T) \quad (8.5)$$

$$\text{ideales Gas: } \mu^{\circ}(T) = \epsilon - \frac{3}{2} k_B T \ln \frac{m k_B T}{2\pi \hbar^3 c_0^{2/3}} \quad (8.6)$$

Bem: (i) $c_0 \dots$ Referenz-Konzentration (Konvention)

Gase: $1 \frac{\text{Mol}}{22,4 \text{ l}}$ (bei RT, 1014 mbar)

wässriger Lsg: $1 \frac{\text{Mol}}{\text{l}} = 1 \text{ M}$, $[x] = \frac{c_x}{1 \text{ M}}$

$[x] = 1 \dots$ ein-molare Lsg.

(ii) $\mu^{\circ} \dots$ Standard-chem. Potential

(iii) (8.5) $\rightarrow \frac{c}{c_0} = e^{(\mu - \mu_0)/k_B T} \dots$ „Aktivität“

(iv) verdünnte Lsg.: (8.4), (8.6) $\rightarrow \mu^{\circ}(T) \dots$ phänomenolog. Konstante

(v) $\mu(T) \uparrow$, $c \uparrow$, $\epsilon \uparrow$

• elektrochem. Potential:

$$\epsilon \rightarrow \epsilon + U(z), \quad U(z) = q \underbrace{V(z)}_{\text{elektr. Potential}}$$

[$U(z) = mgz \dots$ Gravitation]

$$\rightarrow \mu = k_B T \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) + q V(z) + \mu^{\circ}(T) \quad (8.7)$$

GG im Elektrolyt: $\mu(z_1) = \mu(z_2) \rightarrow \frac{c(z_2)}{c(z_1)} = e^{-q[V(z_2) - V(z_1)]/k_B T} \quad (8.8)$

\dots Nernst-Relation
[vgl. (4.32): aus $j = 0$]

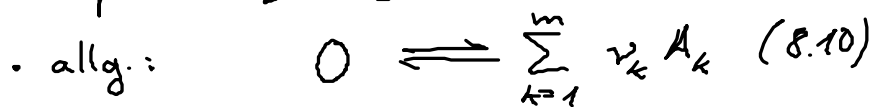
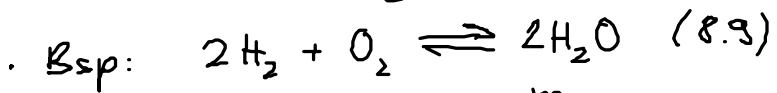
$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V} = \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S, P} = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T, P}$$

• groß kanonisches Ensemble:

$$P_j = \frac{1}{Z} e^{(-E_j + \mu N_j)/k_B T}$$

$$Z = \sum_j P_j \dots \text{große Zustandssumme}$$

8.2 Chem. Reaktionen



ν_k ... Stöchiometrie-Koeffizienten $\begin{cases} > 0: A_k \dots \text{Produkte } k > l \\ < 0: A_k \dots \text{Reaktanten, } k \leq l \end{cases}$

• $T, P = \text{const.} \rightarrow G$... freie Enthalpie

Änderung pro Reaktionsschritt (\rightarrow): ν_k Molek. $_k$

$$\Delta G = \sum_k \nu_k \frac{\partial G}{\partial N_k} = \sum_k \nu_k \mu_k \quad (8.11)$$

$$\Delta G = \begin{cases} < 0 & \dots \rightarrow \text{Reaktion} \\ > 0 & \dots \leftarrow \text{GG} \\ = 0 & \dots \text{GG} \end{cases} \quad (8.12)$$

• ideale Gas / verdünnte Lsg.: (8.5) in $\Delta G = 0$ [$\mu_k = k_B T \ln(\frac{c_k}{c_0}) + \mu_k^0(T)$]

$$\implies \text{MWG: } \frac{[X_{l+1}]^{\nu_{l+1}} \dots [X_m]^{\nu_m}}{[X_1]^{\nu_1} \dots [X_l]^{\nu_l}} = e^{-\Delta G^0 / k_B T} = K_{eq} \quad (8.14)$$

Konvention:

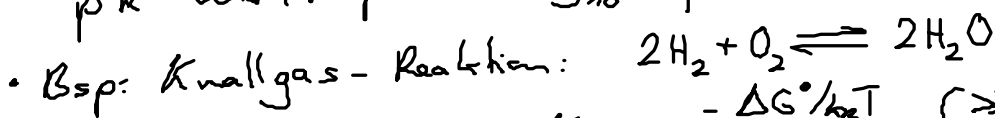
$$[X] = \frac{c_x}{c_0} = \frac{c_x}{1M} \quad (8.13)$$

$$\text{mit } \Delta G^0 = \sum_k \nu_k \mu_k^0 \quad (8.15)$$

... Standard-freie Enthalpie

$\mu_k^0, \Delta G^0$... sind tabelliert

pK-Wert: $pK \equiv -\log_{10} K_{eq}$



$$\Delta G^0 < 0 \rightarrow K_{eq} = e^{-\Delta G^0 / k_B T} = \begin{cases} \gg 1, T \rightarrow 0 \dots \text{zumeist } \text{H}_2\text{O} \\ \approx 1, T \text{ groß } \dots \text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O} \end{cases}$$

RT: $\text{H}_2 + \text{O}_2$, kein GG wegen Aktivierungsbarriere! \rightarrow Energiespeicher

• Biochem. Konvention: (i) in verdünnter Lsg:

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = 55M = c_{\text{O}, \text{H}_2\text{O}} \rightarrow [\text{H}_2\text{O}] = 1$$

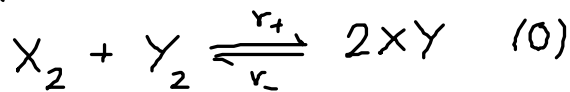
$$(ii) c_{\text{O}, \text{H}^+} = 10^{-7}M \rightarrow [\text{H}^+] = 1 \text{ für } \text{pH} = 7$$

• Prinzip von Le Chatelier: System weicht Zwängen aus

• o.B. (i) konzentrierte Lsg. (vgl. Zelle)
MWG mit $[X] \longrightarrow e^{(\mu - \mu_0)/k_B T}$ (klar von (8.12))
, $\mu_k(c_1, \dots, c_m)$??

(ii) (8.14) nicht für starke ionische Lsg.: weit reichende elektrost. Ww.

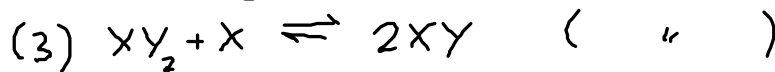
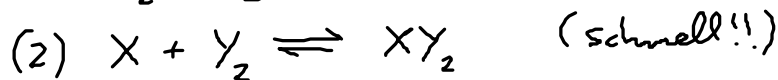
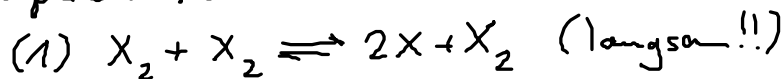
• Komplexe GG & Kinetik:



(i) naive Kinetik: $r_+ = k_+ c_{X_2} c_{Y_2} \stackrel{GG}{=} r_- = k_- (c_{XY})^2$
 $\implies \frac{(c_{XY})^2}{c_{X_2} c_{Y_2}} = \frac{k_+}{k_-} \neq \text{MWG}$

(ii) real: $r_+ \sim (c_{X_2})^2 (c_{Y_2})^0$

Lsg: komplexer Reakt. mechanismus



aber: $\text{MWG}(0) = \text{MWG}(1) \times \text{MWG}(2) \times \text{MWG}(3)$

... im GG sind Details nicht wichtig

• c (Biomoleküle) \neq GG