
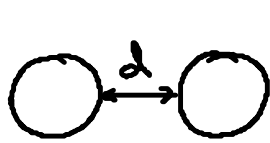


7.4.5 Andere Geometrien (in Salzlösung)

• Kugeln:  linearisierte PB: $V(r) \sim \frac{e^{-r/\lambda_0}}{r}$



Wechselwirkungspotential

$$U(d) = F(d) - F(\infty) \sim \frac{e^{-d/\lambda_0}}{d + 2R}$$

freie Energie

... Yukawa!!

• Stäbe, DNS

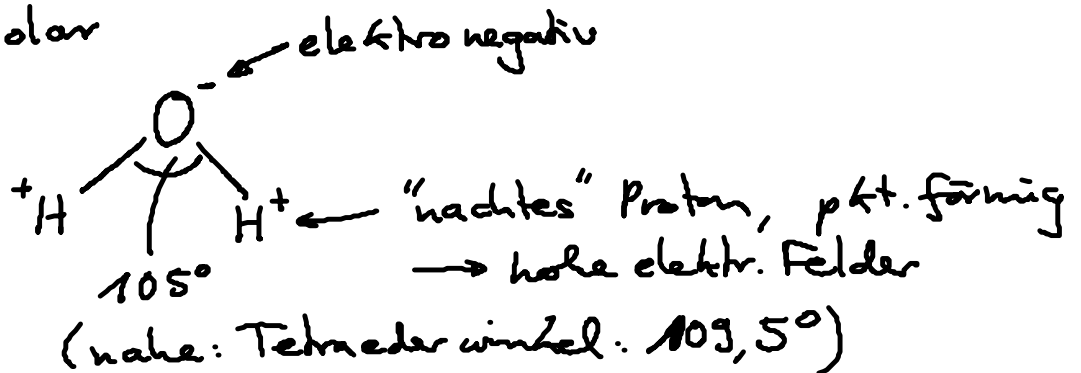


7.5 Wasser

7.5.1 Wasserstoff-Brücken

• H₂O - Molekül: polar

Dipol +
höhere
Multipole



starker Dipol $\rightarrow \epsilon_r = 81!$

\rightarrow Mikrowelle

• Wasserstoffbrücken: Folien

7.5.2 Lösungen in H_2O

• kleine unpolare Moleküle:

H_2O_2 : sehr gute Mischbarkeit \rightarrow volle H-Brücken

Zucker: gute " \rightarrow H-Brücken

Öl; schlechte " \rightarrow keine H-Brücken

(CH_2 -Ketten)

hydrophober Effekt: entropische Herkunft!

pro Molekül
in Lsg.

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

(vdW)

(i) Bsp: C_3H_8 : $\Delta E = -3,2 k_B T_r$, $-T_r \Delta S = 9,6 k_B T_r$

$\rightarrow \Delta F = 6,4 k_B T_r$

(ii) Lösbarkeit \downarrow für $T \uparrow$

(iii) CH_2 -Ketten: $\frac{\Delta F}{A} = \frac{3 k_B T_r}{nm^2}$

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

$\Delta S < 0$

• große unpolare " :

Bsp: H_2O -Luft-Grenzfläche

\rightarrow verhindert volle H-Brücken

\rightarrow energetischer Beitrag

→ Oberflächenspannung:
 $\sigma = 0,072 \text{ J/m}^2$

- unpolares Lsg.-mittel:
große Bausele Selbstenergie polarer Moleküle!

7.5.3 Hydrophobische Ww

- W. Kauzmann (1959)

unpolare Oberflächen in H_2O

→ Anziehung: schwach, kurzreichweitig,
entropischer Natur

↔ reduziert Fläche unpolare
Oberflächen

- Bsp:  Selbst
aggregation Mikrotubuli, erhöht für $T \uparrow$

8. Chemische "Kräfte" & Selbst-Aggregation

- "Chemische Reaktionen" → Energiequelle für Zell-Vorgänge
→ Teilchen $\begin{matrix} zu \\ ab \end{matrix}$ | fahr! →

8.1. Chem. Potential

- Energiebild: $dE = dQ + dW_{\text{mech}} + dW_{\text{chem}}$
 $[E(S, V, N_\alpha)] = TdS - pdV + \underbrace{\sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dN_{\alpha}}$

Energiezufuhr
pro Teilchen

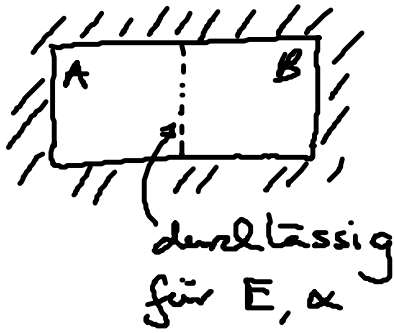
$$\boxed{\mu_{\alpha} = \left. \frac{\partial E}{\partial N_{\alpha}} \right|_{S, V, N_{\beta}, \beta \neq \alpha}} \quad (8.1)$$

Entropiebild: $dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{T} dN_{\alpha}$
 $[S(E, V, N_{\alpha})]$

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":



$dS=0$
 \Rightarrow (Übung) $\mu_{A,\alpha} = \mu_{B,\alpha} \quad (8.3)$

\rightarrow Phasen-GG

\rightarrow chem. Reaktionen

\rightarrow Enzyme: $1 \rightleftharpoons 2$

$\mu_{A,\alpha} > \mu_{B,\alpha}$: "entrop." Kraft für Teilchen-transport $A \rightarrow B$

ideales Gas & verdünnte Lsg.:

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

innere Energie der Moleküle
(QM: Energie-EW)

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

$\xrightarrow{\alpha=1}$
 Übungen
 $\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N}$

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

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

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

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

wässrige 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) $\rightarrow \frac{c}{c_0} = e^{(\mu - \mu^\circ)/k_B T} \dots$ "Aktivität"

(iv) verdünnte Lsg: ~~(8.4), (8.6)~~ $\rightarrow \mu^\circ(T) \dots$ phänomenologische Konstante

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

elektrochem. Potential: $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + U(z), U(z) = q \underbrace{V(z)}_{\text{elektr. Potential}}$
[$U(z) = mgz \dots$ Gravitation]

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

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

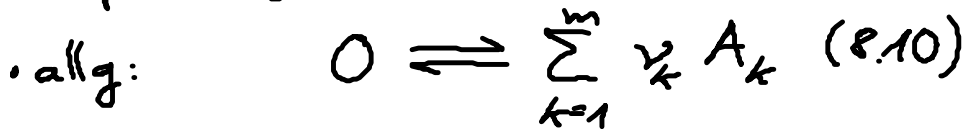
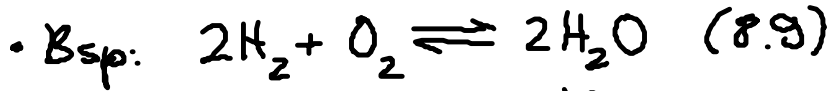
[vgl. (4.32): aus $\dot{j} = 0$]

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

großkanonische Ensemble:

$$p_j = \frac{1}{z} e^{(-E_j + \mu N_j)/k_B T}$$
$$z = \sum_j e^{(-E_j + \mu N_j)/k_B T} \dots \text{große Zustands-summe}$$

8.2 Chem. Reaktionen



ν_k ... stöchiometrische Koeffizienten \rightarrow

$\rightarrow \begin{cases} > 0: A_k \dots \text{Produkte, } k > l \\ < 0: A_k \dots \text{Reaktanten, } k \leq l \end{cases}$

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