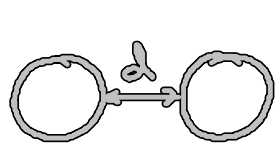


7.4.5 Andere Geometrien (in Salzlösung)

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



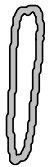
Wechselwirkungspotential

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

freie Energie

... Yukawa!!

• Stäbe, DNS



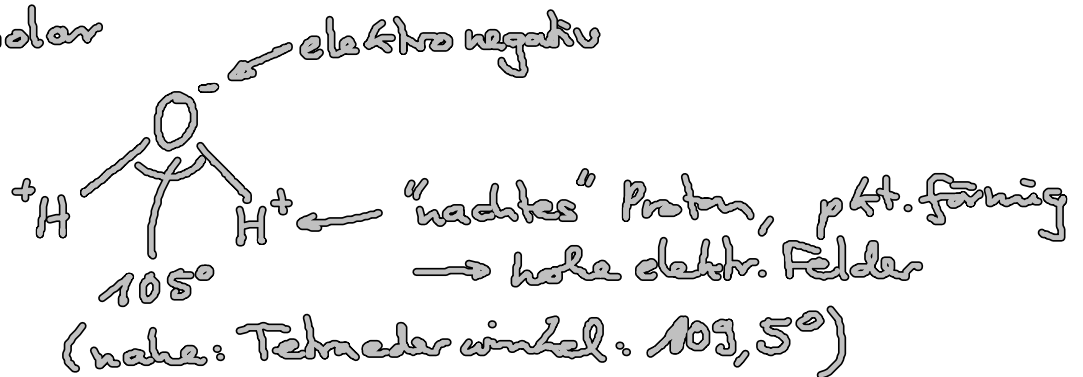
...

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 viele H-Brücken

Zucker: gute " \rightarrow H-Brücken

Öl; schlechte " \rightarrow keine H-Brücken

(CH_2 -Ketten)
 \downarrow

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 : $\Delta E = -3.2 k_B T_R$, $-T_F \Delta S = 9.6 k_B T_R$

$\rightarrow \Delta F = 6.4 k_B T_R$

(ii) Lösbarkeit \uparrow 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 viele H-Brücken

\rightarrow energetischer Beitrag

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

• unpolares Lsg.-mittel:

große Bondselbstergie polarer Moleküle!

7.5.3 Hydrophobische Ws

• W. Kauzmann (1952)

unpolare Oberflächen in H_2O

→ Anziehung: schwach, kurzreichweitig,
entropischer Natur

↔ reduziert Fläche unpolare
Oberflächen

• Bsp:  Selbst
aggregation Mikrotubuli, erhöht für T ↑

8. Chemische "Kräfte" & Selbst Aggregation

• "Chemische Reaktionen" → Energiequelle für Zell-Vorgänge
→ Teilchen | zu | für! →

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

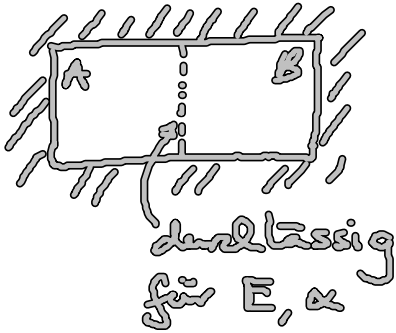
$$\mu_{\alpha} = \left. \frac{\partial E}{\partial N_{\alpha}} \right|_{S, V, N_{\beta}, \beta \neq \alpha} \quad (8.1)$$

• 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)

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

→ Phasen-GG

→ chem. Reaktionen

→ Enzyme: $1 \rightleftharpoons 2$

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

• ideales Gas & verdünnte Lsg.:

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

↑ innere Energie der Moleküle
 (QM: Energie-EW)

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

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

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

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

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

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

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

$[x] = 1 \dots$ ein-wahre

(ii) $\mu^\circ \dots$ Standard-Chem. Potential Lsg.

(iii) (P.5) $\rightarrow \frac{\xi}{\xi_0} = e^{(\mu - \mu^\circ)/k_B T} \dots$ "Aktivität"

(iv) verdünnte Lsg: ~~(P.5)~~ $\rightarrow \mu^\circ(T) \dots$ phänomenologische Konstante

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

elektrochem. Potential: $\xi \rightarrow \xi + U(z), U(z) = q \frac{V(z)}{e}$
elekt. Potential
[$U(z) = mgz \dots$ Gravitation]

$$\mu = k_B T \ln\left(\frac{\xi}{\xi_0}\right) + qV(z) + \mu^\circ(T) \quad (8.7)$$

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 (P.8)

[Vgl. (4.32): aus $\vec{j} = 0$]

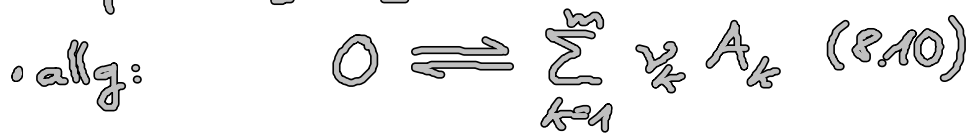
$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V} = \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S, P} = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T, P}$$

großkanonische Ensemble:

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

große Zustands-summe

8.2 Chem. Reaktionen



ν_k ... stöchiometrische Koeffizienten \rightarrow

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

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