

7.5.2 Lösungen in H₂O

• Kleine unpolare Moleküle:

$\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ $\left\{ \text{H}_2\text{O}_2 \right.$: sehr gute Lösbarkeit \rightarrow volle H-Brücken

Zucker: gute " \rightarrow H-Brücken

Öl, schlechte " \rightarrow keine H-Brücken

(CH₂-Kette)

hydrophober Effekt: entropischer Natur!

pro Molekül
in Lsg.

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

(vdW)

(i) Bsp: C_2F_2 : $\Delta E = -3.2 k_B T$, $-T_r \Delta S = 9.6 k_B T$
 $\rightarrow \Delta F = 6.4 k_B T$

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

(iii) CF_2 -Ketten: $\frac{\Delta F}{A} = 3 k_B T_r / nm^2$

• keine polare Moleküle: $\Delta F < 0$ ΔE (elektrostat.) < 0 , $\Delta S < 0$

• große unpolare • :

Bsp: H_2O -Luft-Grenzfläche \rightarrow verhindert viele H-Brücken
 \leftrightarrow energetische Keilung

\rightarrow Oberflächenspannung: $\sigma = 0.072 J/m^2$

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

$$\sim \frac{q^2}{8\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \quad (\epsilon_r \approx 1)$$

7.5.3 Hydrophobische WW

• W. Kauzmann (1959):

unpolare Oberflächen in H_2O \rightarrow Anziehung: schwach,
kurzreichweitig, entropische
Natur

\leftrightarrow reduziert Fläche unpolare
Oberfläche

Bsp:  Selbst- aggregaten Mikrotubuli, erhöht für T

8. Chemische „Kräfte“ & Selbst-Aggregation

- „Chemische Reaktion“ \rightarrow Energiequelle für Zell- Vorgänge
 \rightarrow Teilchen |^{zu}|_{ab} | fñhr! \rightarrow

8.1 Chem. Potential

- Energiebild: $dE = dQ + dW_{\text{mech}} + dW_{\text{chem}}$
 $= TdS - pdV + \underbrace{\sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dN_{\alpha}}$

Energiezufuhr pro Teilchen

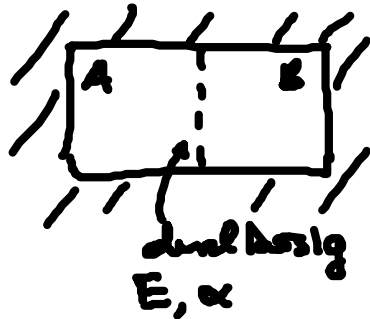
$$\mu_{\alpha} = \left. \frac{\partial E}{\partial N_{\alpha}} \right|_{S, V, N_{\beta}, \beta \neq \alpha} \quad (8.1)$$

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

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:



$dS=0$
 \rightleftharpoons
 Übergang

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

\rightarrow Phasen-GG
 \rightarrow chem. Reakt.

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

ideales Gas & verdünnte Lsg:

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

innere Energie der Moleküle
 (QM, Energie-EW)

Sakur-Tetrode-Formel (64): $S = S(E_{\text{kin}}, \dots)$

$$\frac{d\mu}{dT} = -S$$

Übungen

$$\mu = k_B T \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) + \mu^0(T) \quad (P.5)$$

$$\text{Ideales Gas: } \mu^0(T) = \varepsilon - \frac{3}{2} k_B T \ln \frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2 c_0} \quad (P.6)$$

Bem: (i) c_0 .. Referenz-Konzentration (Konvention)

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

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

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

(ii) μ^0 .. Standard chem. Potential

(iii) (P.5) $\rightarrow \frac{c}{c_0} = e^{\frac{\mu - \mu_0}{k_B T}}$... „Aktivität“

(iv) verdünnte Lsg.: ~~(P.5), (P.6)~~ $\rightarrow \mu^0(T)$.. pharmakolog. Konstante

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

• elektrochem. Potential:

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

$$[U(z) = mgz \text{ .. Gravitation}]$$

$$\rightarrow \mu = k_B T \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) + qV(z) + \mu^0(T) \quad (P.7)$$

$$\text{GG im Elektrolyt: } \mu(z_1) = \mu(z_2) \rightarrow \frac{c(z_2)}{c_0(z_2)} = e^{-q[V(z_2) - V(z_1)]/k_B T} \quad (P.8)$$

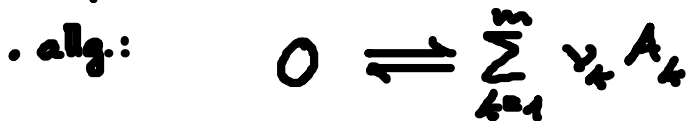
.. Nernst-Relation

[vgl. (8.32), aus $j = 0$]

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

- großkanonisches Ensemble: $P_j = \frac{1}{Z} e^{-(E_j + \mu N_j)/k_B T}$
- $Z = \sum_j P_j$.. große Zustandssumme

8.2 Chem. Reaktionen



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

- $T, P = \text{konst.} \rightarrow G$.. freie Enthalpie

Änderung pro Reaktionsschritt (\rightarrow): ν_k Moleküle k

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

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

- ideale Gase/verdünnte Lsg.: (8.5), $\mu_k = k_B T \ln \frac{c_k}{c_0} + \mu_k^0(T)$

in $\Delta G = 0$

Konvention: $[X] = \frac{c_X}{c_0} = \frac{c_X}{1M}$ (8.13)

$$\Rightarrow \text{MWG: } \frac{[X_{2+1}]^{\nu_{2+1}} \dots [X_m]^{\nu_m}}{[X_1]^{\nu_1} \dots [X_l]^{\nu_l}} = K_{eq} = e^{-\Delta G^0/k_B T} \quad (8.14)$$

mit $\Delta G^0 = \sum_k \nu_k \mu_k^0$ (8.15)

.. Standard-freie Enthalpie

$\mu_i^\circ, \Delta G^\circ$ sind tabelliert

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

• Bsp: Knallgas-Reaktion: $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$

$\Delta G^\circ < 0 \rightarrow K_{eq} = e^{-\Delta G^\circ / RT} = \begin{cases} \gg 1, T \rightarrow 0 \dots \text{zu weit} \\ \approx 1, T \text{ groß} \dots H_2, O_2, H_2O \end{cases}$

RT: $H_2 + O_2$, kein GG wegen Aktivierungsbarriere!

\rightarrow Energiespeicher

• Biochem. Konventionen:

(i) in verdünnte Lsg: $c_{H_2O} = 55M = c_{O, H_2O} \rightarrow [H_2O] = 1$

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

• Prinzip von Le Chatelier: System weicht entgegen aus

[Bsp: Reaktion: $[X_1] \uparrow \rightarrow$ Reaktion findet statt um $[X_1] \downarrow$]

• o.B. (i) konzentrierte Lsg. (vgl. Zelle)

MWG mit $[X] \rightarrow e^{(\mu_i - \mu_j) / RT}$, $\mu_i(c_1, \dots, c_m) ?$

(ii) (8.4) nicht für starke ionische Lsg.: „weitreichende“ elektrost. Ww