

## 7.5.2 Lösungen in H<sub>2</sub>O

• Kleine unpolare Moleküle:

H-O-O-H } H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: sehr gute Mischbarkeit → volle H-Brücken

Zucker: gute " → H-Brücken

Öl, schlechte " → keine H-Brücken

(CH<sub>2</sub>-Kette)

hydrophober Effekt, entropischer Natur!

pro Molekül  
in Lsg.

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

(vdW)

(i) Bsp:  $C_3A_8$ ,  $\Delta E = -3.2 k_B T_r$ ,  $-T_r \Delta S = 9.6 k_B T_r$   
 $\rightarrow \Delta F = 6.4 k_B T_r$

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

(iii)  $CA_2$ -Ketten:  $\frac{\Delta F}{A} = 3 k_B T_r / nm^2$

- kleine polare Moleküle:  $\Delta F < 0$   $\Delta E$  (elektrostat.)  $< 0$ ,  $\Delta S < 0$
- große unpolare • :


Bsp:  $A_2O$ -Luft-Grenzfläche  $\rightarrow$  verhindert viele H-Bridgen  
 $\leftrightarrow$  energetischer Beitrag  
 $\rightarrow$  Oberflächenspannung:  $G = 0.072 J/m^2$

- unpolares Lsg.mittel: große Bornsche Selbstenergie polarer Moleküle  
 $\sim \frac{q^2}{8\pi\epsilon_r\epsilon_0 r}$  ( $\epsilon_r \approx 1$ )

### 7.5.3 Hydrophobische WW

• W. Kauzmann (1959):

unpolare Oberflächen in  $H_2O$   $\rightarrow$  Anziehung, schwach,  
 kurzreichweitig, entropischer  
 Natur  
 $\leftrightarrow$  reduziert Fläche unpolarer  
 Oberfläche

Bsp:  Selbst-  
aggregation Mikrotubuli, erhöht für T

## 8. Chemische „Kräfte“ & Selbst-Aggregation

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

## 8.1 Chem. Potential

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

Energiezufuhr  
pro Teilchen

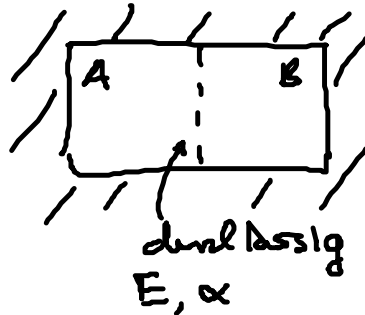
$$\mu_{\alpha} = \left. \frac{\partial E}{\partial N_{\alpha}} \right|_{S, V, N_{\beta}, \beta \neq \alpha} \quad (8.1)$$

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

Entropiezufuhr  
pro Teilchen

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

„chem. GG“:



$dS=0$   
 $\rightleftharpoons$   
Übungen

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

$\rightarrow$  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 (6.4):  $S = S(E_{\text{kin}}, \dots)$

$\alpha=1 \rightarrow$   
 Übungen  
 $\mu = -T \frac{\partial \xi}{\partial N}$

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

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

Bem: (i)  $c_0$  ... 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.

(i)  $\mu^\circ$  ... Standard chem. Potential

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

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

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

• elektrochem. Potential:

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

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

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

GG im Elektrolyt:  $\mu(z_1) = \mu(z_2) \rightarrow \frac{c(z_2)}{c_1(z_1)} = e^{-q[V(z_2) - V(z_1)]/k_B T} \quad (8.8)$

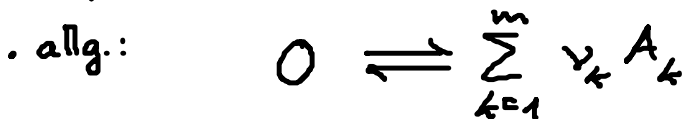
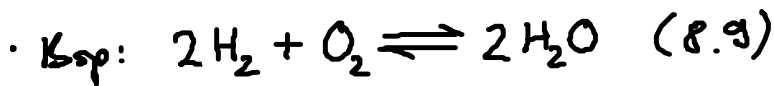
... Nernst-Relation

[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



$\nu_k$  .. 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 ( $\rightarrow$ ):  $\nu_k$  Moleküle  $k$

$$\Delta G = \sum_k \nu_k \left. \frac{\partial G}{\partial N_k} \right|_{T, P} = \sum_k \nu_k \mu_k \quad (8.11)$$

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

• 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)

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

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

.. Standard-freie Enthalpie

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

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

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

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

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

→ Energiespeicher

• Biochem. Konvention:

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

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

• Prinzip von Le Chatelier: System weicht Zwängen aus

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

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

MWG mit  $[X] \rightarrow e^{(\mu - \mu_0) / RT}$ ,  $\mu_k(c_1, \dots, c_m) ?$

(ii) (8.14) nicht für starke ionische Lsg.: „weitreichende“ elektrost. Ww