

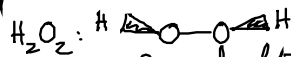
7.5 Wasser

7.5.1 Wasserstoff-Briden

- Wasserstoffbrücken:

7.5.2 Lösungen in H_2O

- kleine unpolare Moleküle:



sehr gute Mischbarkeit \rightarrow volle H-Brücken

Zucker: gute " \rightarrow H-Brücken

Öl: schlechte " \rightarrow keine H-Brücken
(CH_2 -Kette)

hydrophober Effekt: entropischer Herkunft!

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

(i) Bsp: C_2H_6 : $\Delta E = -3,2 k_B T$, $-T_r \Delta S = 9,6 k_B T_r \rightarrow \Delta F = 6,4 k_B T_r$

(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 un " " :

Bsp: H_2O -Luft-Grenzfläche

\rightarrow verhindert volle H-Brücken \leftrightarrow energetischer Beitrag

$$\rightarrow G = 0.072 \frac{J}{m^2}$$

- unpolares Lsg.-mittel: große Komplexenergie polarer Moleküle!

7.5.3 Hydrophobische WW

• W. Kauzmann (1953):

unpolare Oberfläche in H_2O \rightarrow Aniebig: schwach, kurzreichweitig
entropischer Natur
 \leftrightarrow reduziert Fläche unpolare
Oberfläche

Bsp. \textcircled{a} $\xrightarrow{\text{Selbst-}}$ Mikrotubuli, erhöht für $T \uparrow$
 \textcircled{b} aggregation

8. Chemische „Kräfte“ & Selbst-Aggregation

• „chemische Reaktionen“ \rightarrow Energiequelle für Zell-Organis.
 \rightarrow Teilchen | in | fahr! \rightarrow

8.1 Chemisches Potential

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

Energie zufuhr
pro Teilchen

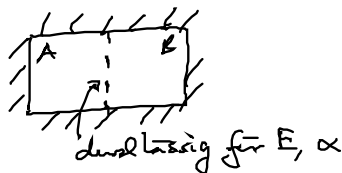
$$\boxed{\mu_{\alpha} = \left. \frac{\partial E}{\partial N_{\alpha}} \right|_{S, V, N_{\beta}, \beta \neq \alpha}} \quad (8.1)$$

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

Entropie zufuhr
pro Teilchen

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

• „chem. GG“



$$\xrightarrow[\text{Übg}]{dS=0} \boxed{\mu_{A, \alpha} = \mu_{B, \alpha}} \quad (8.3)$$

\rightarrow Phasen-GG

\rightarrow chem. Reaktionen

\rightarrow Enzyme: $1 \rightleftharpoons 2$

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

• ideales Gas & verdünnte Lsg.:

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

↑
innere Energie der Moleküle (B.M.: Energie-EW)

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

$$\begin{array}{l} \alpha=1 \\ \text{Übige} \\ \mu = -T \frac{\partial S}{\partial N} \end{array} \rightarrow \boxed{\mu = k_B T \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) + \mu^{\circ}(T)} \quad (8.5)$$

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

Rem: (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° ... Standard-chem. Potential

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

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

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

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

($U(z) = mgz$... Gravitation)

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

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

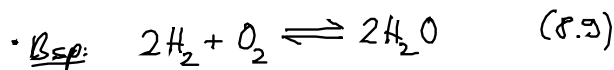
... Nernst-Relation

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

• 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-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 Reaktionschritt (\rightarrow): ν_k Molek. k

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

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

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

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

$$\text{MWG: } \frac{[\text{X}_{\text{Produkt}}]^{\nu_{\text{Produkt}}}}{[\text{X}_{\text{Reaktant}}]^{\nu_{\text{Reaktant}}}} = K_{\text{eq}} = e^{-\Delta G^\circ / k_B T} \quad (8.14)$$

mit $\Delta G^\circ = \sum_k \nu_k \mu_k^\circ$
 \dots Standard-freie Enthalpie (8.15)

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

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



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

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

• biochem. Konvention:

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

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

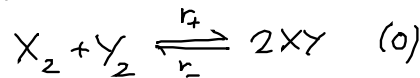
• Prinzip von Le Chatelier: System weicht Zwänge aus

• o.B. (i) konzentrierte Lsg.

MWG mit $[X] \rightarrow e^{\mu - \mu_0 / k_B T}$

(ii) (8.14) nicht für starke ionische Lsg: weitreichende elektrost. WW

• Komplexe GG & Kinetik:



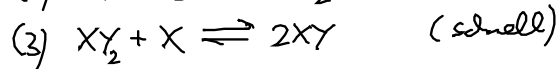
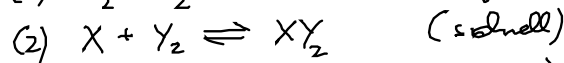
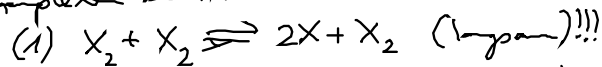
(i) naive Kinetik: $r_+ = k_+ c_{X_2} c_{Y_2} \stackrel{GG}{=} r_- = k_- (c_{XY})^2$

$$\Rightarrow \frac{(c_{XY})^2}{c_{X_2} c_{Y_2}} = \frac{k_+}{k_-}$$

$\hat{=} MWG$

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

Lsg: komplexer Reaktionsmechanismus



aber: $MWG(0) = MWG(1) * MWG(2) * MWG(3) \dots$ im GG sind die Details nicht wichtig

• $c(\text{Biomoleküle}) \neq GG$