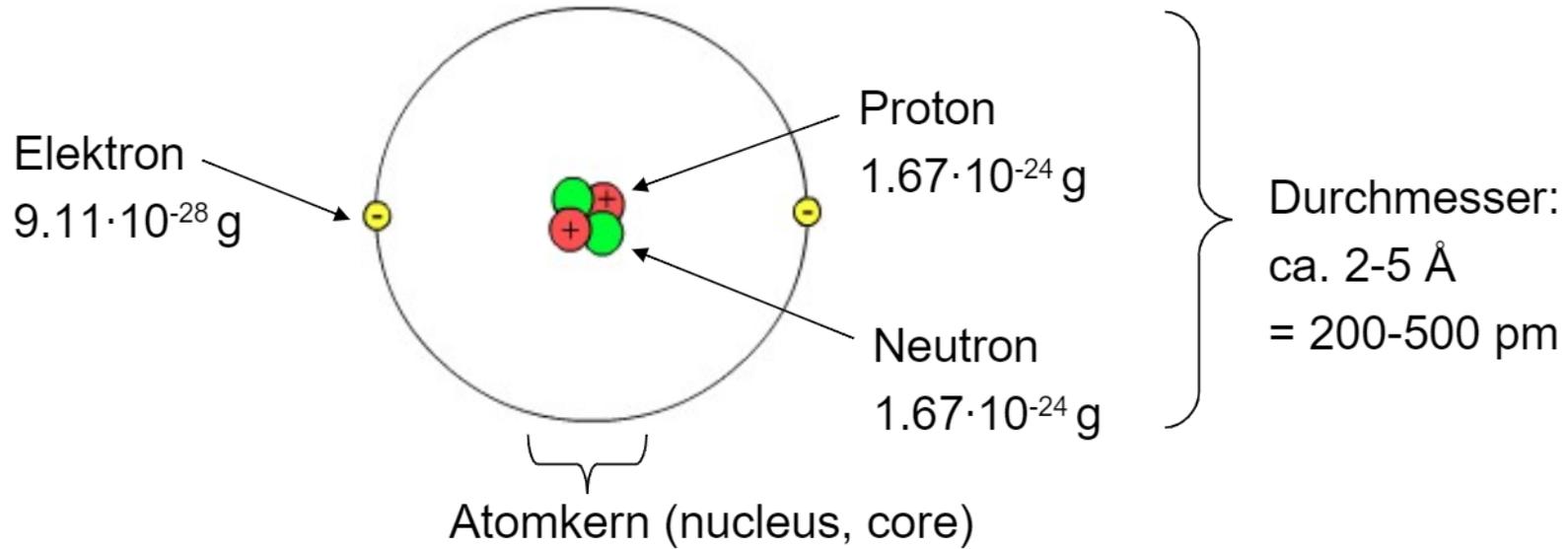


# Vorlesung 2: Strukturen und molekulare Kräfte

- Begriff des Atoms
- Bindungen (kovalent, ionisch, metallisch)
- Ionisierung
- pH-Wert
- Gasdruck, kinetische Energie von Molekülen
- Freiheitsgrade
- Boltzmannverteilung
- Einführung in die statistische Thermodynamik
- elektrostatische Wechselwirkungen

# Der Begriff des Atoms

Begriff des Atoms: Das kleinste „unteilbare“ Teilchen



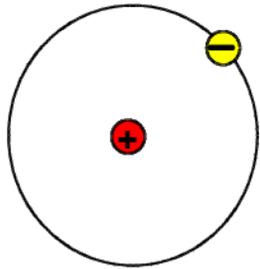
Größenverhältnisse:

Kern hätte einen  
Durchmesser von  
60m

Bildquelle: Wikipedia

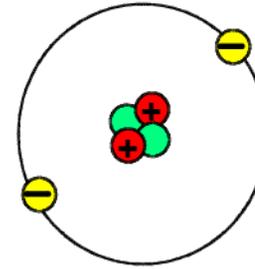
# Atome und Elemente

Elemente unterscheiden sich durch ihre Anzahl an Protonen im Kern

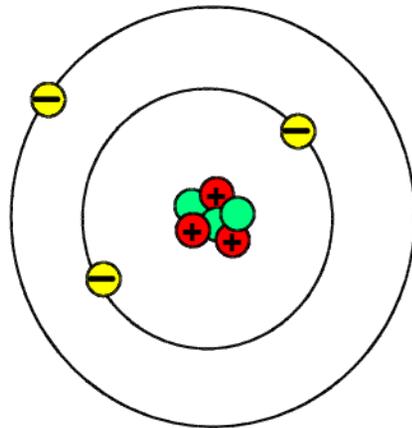


Wasserstoff

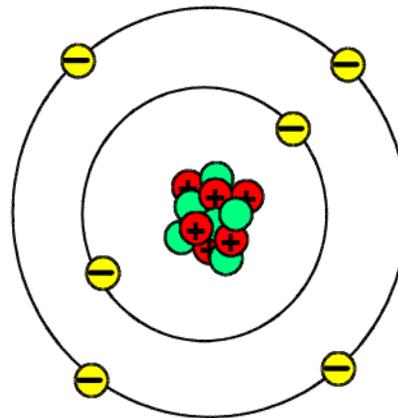
Anzahl der Protonen  
= Ordnungszahl



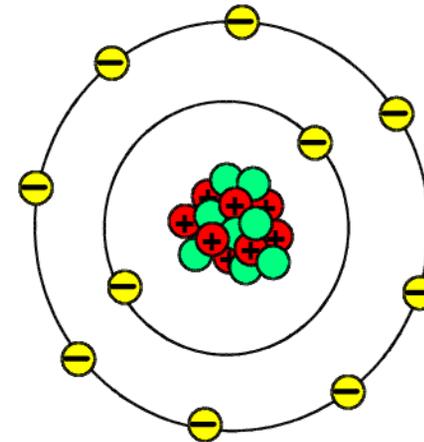
Helium



Lithium



Kohlenstoff



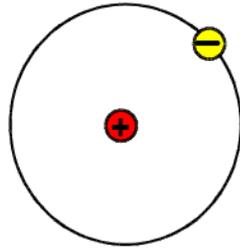
Neon

Innere- und Valenzelektronen

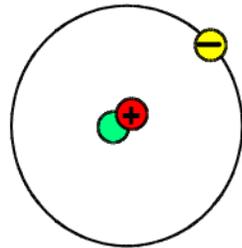
Edelgase: Abgeschlossene Schalen

# Isotope

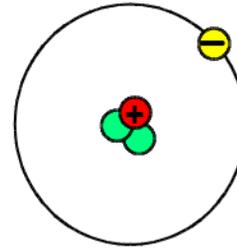
Gleiche Anzahl Protonen, aber unterschiedliche Anzahl Neutronen: Isotope



Wasserstoff  
 $^1\text{H}$



Deuterium  
 $^2\text{H}$  oder D



Tritium  
 $^3\text{H}$  oder T

Isotop	Kernspin	natürliche Häufigkeit [%]
--------	----------	---------------------------

$^1\text{H}$	$\frac{1}{2}$	99.985
--------------	---------------	--------

$^2\text{H}$	1	0.015
--------------	---	-------

$^{12}\text{C}$	kein	98.89
-----------------	------	-------

$^{13}\text{C}$	$\frac{1}{2}$	1.108
-----------------	---------------	-------

$^{14}\text{C}$	kein	$<10^{-9}$
-----------------	------	------------

$^{14}\text{N}$	1	99.634
-----------------	---	--------

$^{15}\text{N}$	$\frac{1}{2}$	0.366
-----------------	---------------	-------

Isotopenverteilung wichtig für

→ Kernresonanzspektroskopie (NMR, MRT)

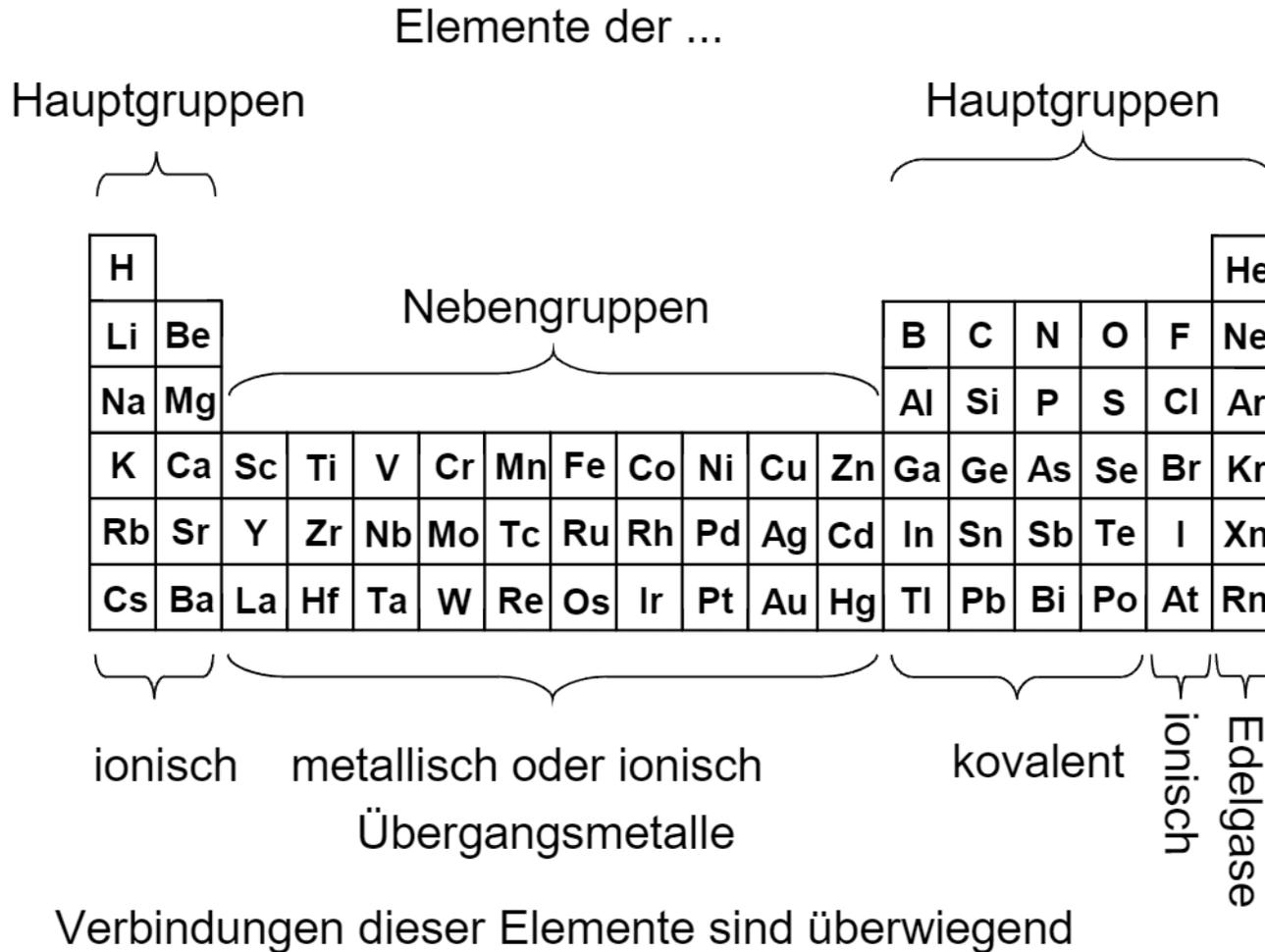
→ Massenspektroskopie

$^{14}\text{C}$  Halbwertszeit: 5730 Jahre

ermöglicht Altersbestimmung

mit der Radiocarbonmethode

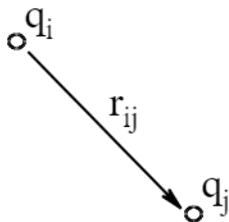
# Das Periodensystem der Elemente



# Ionen (I)

Der Aufbau von Verbindungen aus Atomen legt nahe, dass es (starke) Kräfte zwischen den Atomen gibt.

Von den aus der klassischen Physik bekannten Anziehungskräften (Gravitation, Elektrizität und Magnetismus) kommt eigentlich nur die elektrostatische Anziehung in Frage, alle anderen Kräfte sind zu schwach.

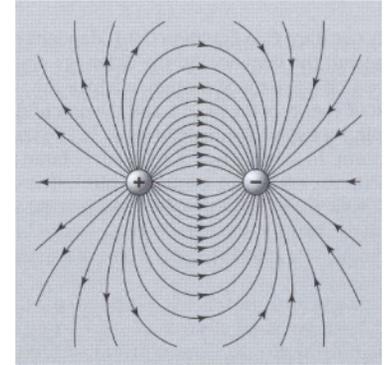


$$V_{ij} = \frac{q_i \cdot q_j}{r_{ij}}$$

Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen geladenen Teilchen wird durch das **Coulombsche** Gesetz ausgedrückt. Je kleiner der Abstand  $r$  und die Ladung  $q$ , desto größer die Anziehung bzw. Abstoßung.

# Elektrostatik

Elektrische Wechselwirkungen zwischen Ladungen bestimmen große Teile der Physik, Chemie und Biologie. z.B.



- sind sie die Grundlage für starke wie schwache chemische Bindungen.
- Salze lösen sich in Wasser um Lösungen geladener Ionen zu bilden, die drei Viertel der Erdoberfläche bedecken.
- Salzwasser (Meerwasser) ist die Flüssigkeit in lebenden Zellen.
- pH und Salze regulieren die Wechselwirkungen von Proteinen, DNA, Zellen und Kolloiden und die Konformation von Biopolymeren.
- Nervensysteme könnten ohne Ionenströme nicht funktionieren.

# Coulomb-Gesetz

Das Coulomb-Gesetz wurde durch Henry Cavendish (1731-1810),



Charles Coulomb

J Priestley (1733 – 1804) und CA Coulomb (1736 – 1806) in sorgfältigen Experimenten an makroskopischen Objekten wie Magneten, Glasfäden, geladenen Kugeln und Kleidung aus Seide entdeckt.



Henry Cavendish

Es gilt auf einer sehr weiten Größenskala einschließlich der Welt der Atome, Moleküle und biologischen Zellen.

Die Wechselwirkungsenergie  $u(r)$  zwischen 2 Ladungen  $q_1$  und  $q_2$  im Abstand  $r$  voneinander ist im Vakuum:

$$u(r) = C \frac{q_1 q_2}{r}$$

mit der Proportionalitätskonstante  $C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$

# Proportionalitätskonstanten und Einheiten

Die jeweilige Proportionalitätskonstante hängt von den Einheiten ab, mit denen die Ladungen und deren Abstand gemessen werden.

Im SI-System ist die Einheit der **Ladung** das **Coulomb C**,  
die Einheit der **Energie** das **Joule J** und  
die Einheit der **Länge** ein **Meter m**.

Damit gilt  $C = (4\pi\epsilon_0)^{-1}$ .

$\epsilon_0$  ist die **Dielektrizitätskonstante** des Vakuums.

In SI-Einheiten  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  Farad m<sup>-1</sup>.

Die SI-Einheit **Farad F** ist die Einheit der **Kapazität**, 1 F = 1 Coulomb / 1 Volt.

Die SI-Einheit **Volt V** ist die Einheit der **Spannung**, 1 V = 1 Joule / 1 Coulomb

also gilt auch  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  C<sup>2</sup> (Jm)<sup>-1</sup>.

# Proportionalitätskonstante

Die Ladung eines Elektrons ist  $e = -1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$

und die eines Protons  $-e = +1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$

Ladung eines Mols Elektronen  $N_{\text{Avogadro}} e = 9.647 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

Beispiel: die Coulomb-Anziehung zwischen einem  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  Ionenpaar in  $r = 2.8 \text{ \AA}$  Abstand:

$$u(r) = \frac{-e^2 N}{4 \pi \epsilon_0 r} = -496 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Zum Vergleich:  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}\cdot$

homolytische Bindungsdissoziationsenergie  $\Delta E = 421 \text{ kJ mol}^{-1}$

Warum ist die Energie der Anziehung negativ, während die Bindungsdissoziationsenergie positiv ist?

# Ladungswechselwirkungen sind langreichweitig

Coulomb-Wechselwirkungen fallen mit  $r^{-1}$  ab, also wesentlich langsamer als die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen ungeladenen Atomen, die mit  $r^{-6}$  abfällt.

Beispiel: die Berechnung der Gitterenergie  $E_G$  eines NaCl-Kristalls erfordert die Berechnung einer unendlichen Summe über alle denkbaren Ionenpaare, die nur langsam konvergiert.

(vgl. Vorlesung 5)

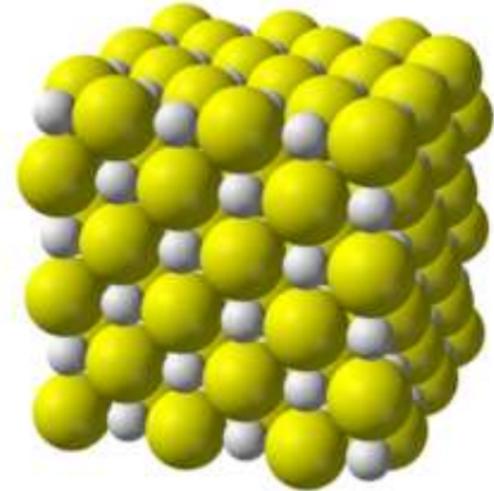
Fasst man in dieser Summe alle konstanten Terme zusammen, erhält man die für ein bestimmtes Kristallgitter charakteristische Madelungkonstante  $\alpha$ .

$z$ : Ladungszahl (+1, -1)

$d$ : kleinster Ionenabstand

$n$ : Stoffmenge

$$E_G = \alpha \frac{-e^2 z^2 n N_A}{d 4 \pi \epsilon_0}$$



Bildquelle: wikipedia.org

# Ladungen wechselwirken schwächer in Lösungen

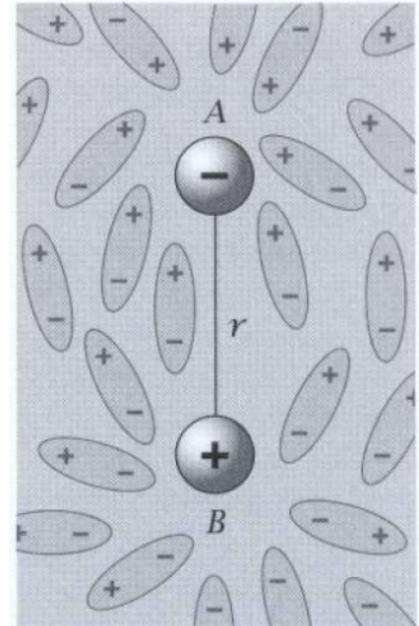
In Lösung wechselwirken Ladungen schwächer miteinander als im Vakuum. Warum?

Flüssigkeiten können in unterschiedlichem Ausmaß **polarisiert** werden, siehe die bevorzugten Anordnungen der Dipolteilchen der Lösung um die beiden entgegengesetzt geladenen Teilchen in der Abbildung.

→ sie bewirken eine **Abschirmung** deren Wechselwirkung

Dies drückt man durch die **relative Dielektrizitätskonstante**  $\epsilon_r$  des Mediums aus.

Beispiele:		$\epsilon_r$
Wasser bei 0° C		88 (noch flüssig)
Wasser bei 25 ° C		78,54
Glykol		37
Methanol		33
Heptan bei 0° C		1,958
Heptan bei 30 ° C		1,916



**Frage:** warum nimmt  $\epsilon_r$  mit zunehmender Temperatur ab?



# Elektrostatische Kräfte addieren sich wie Vektoren

Das Coulomb-Gesetz kann entweder für die Energie  $u(r)$  oder die Kraft

ausgedrückt werden.  $f_{21} = -\frac{\partial u_{21}(r)}{\partial r} = C \frac{q_1 q_2}{\epsilon_r r^2} \vec{r}_{21}$

D.h. zwei entgegengesetzt geladene Teilchen ziehen sich an.

Energien sind skalare Größen, die man einfach zusammenzählen kann, wogegen Kräfte Vektoren sind, die man komponentenweise addieren muß, um ihre Direktionalität zu berücksichtigen (Vektoraddition:)



Ein wichtiger Grundsatz ist das **Superpositionsprinzip**:

sowohl elektrostatische Energien als auch Kräfte sind additiv.

# Elektrostatische Kräfte addieren sich wie Vektoren

Die gesamte elektrostatische Kraft auf ein Teilchen ist die Vektorsumme der elektrostatischen Kräfte der anderen Teilchen.

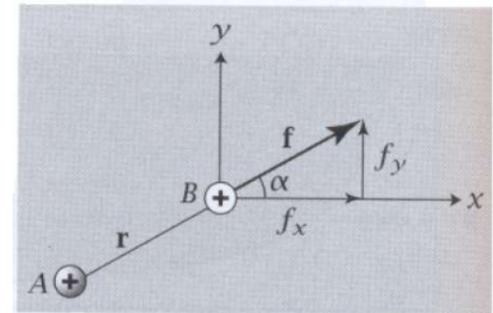
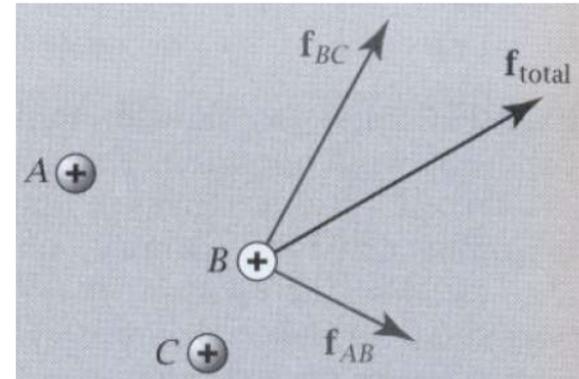
z.B. gilt für die Kraft  $\mathbf{f}_{AB}$  von Teilchen A auf B

$$\mathbf{f}_{AB} = \frac{C q_A q_B}{\epsilon_r r_{AB}^2} \cdot \frac{\mathbf{r}_{AB}}{r_{AB}}$$

wobei  $\mathbf{r}_{AB}/r_{AB}$  ein Vektor von Teilchen A nach B der Einheitslänge ist. Die Kraft  $\mathbf{f}_{AB}$  zeigt in dieselbe Richtung.

Für die Kraft  $\mathbf{f}_{BC}$  gilt das Entsprechende.

Die resultierende Kraft  $\mathbf{f}_{\text{total}}$  ergibt sich als vektorielle Summe der beiden Einzelkräfte auf B.

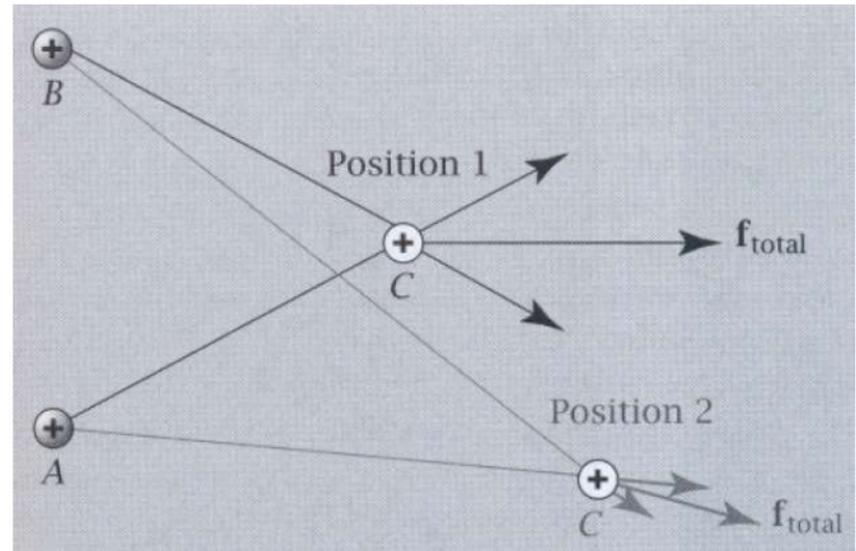


Für die Komponenten des Verbindungsvektors gilt  $r_x = r \cos \alpha$ ,  $r_y = r \sin \alpha$  und das Analoge für die Kraftkomponenten.

# Das elektrostatische Feld

Das Konzept des elektrostatischen Feldes  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  erlaubt es uns, die Kräfte auf ein geladenes Teilchen zu beschreiben, das irgendwo im Raum platziert wird.

Das elektrostatische Feld ist ein **Vektorfeld**.



Die Abb. zeigt die Kräfte von A und B auf ein Teilchen C in 2 unterschiedlichen Positionen.

Man definiert  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  durch seine Auswirkung auf eine Testladung  $q_{\text{test}}$ . (+ oder -1)

$$E(r) = \frac{f(r)}{q_{\text{test}}} = \frac{q_{\text{fixed}}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \frac{r}{r}$$

Die Einheit von  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  ist  $\text{V m}^{-1}$ .

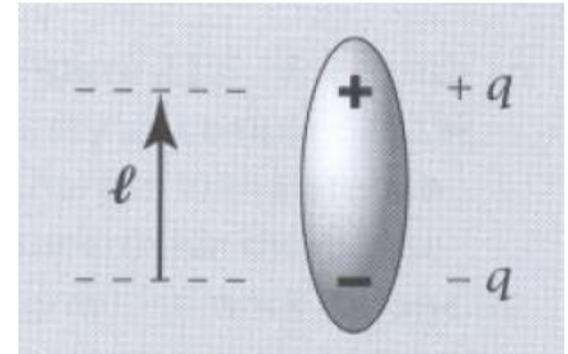
# Dipole

Ein **Dipol** ist eine Anordnung von (zwei) Ladungen  $+q$  und  $-q$  im Abstand  $l$ .

Dipole sind im Raum orientiert. Die Orientierung ist durch den Vektor  $\mathbf{l}$  von  $-q$  nach  $+q$  gegeben.

Das **Dipolmoment**  $\mu$  ist also ein Vektor.

$$\mu = q \mathbf{l}$$

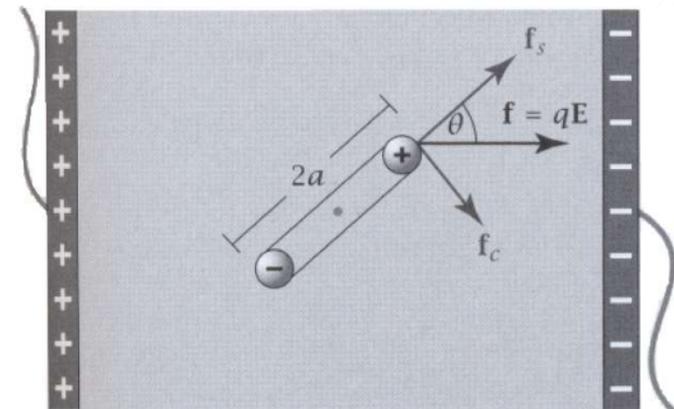


Frage: Wie ist das Dipolmoment eines Wassermoleküls zusammengesetzt?

In der Abbildung rechts ist die Kraft auf einen Dipol in einem elektrischen Feld gezeigt.

Die Kraft auf den Dipol ist  $\mathbf{f} = q \mathbf{E}$ .

Die den Dipol drehende Komponente ist  $f_c = f \sin\theta$ .

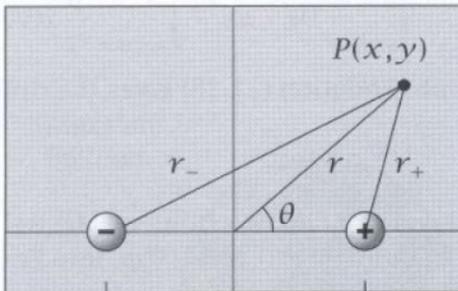
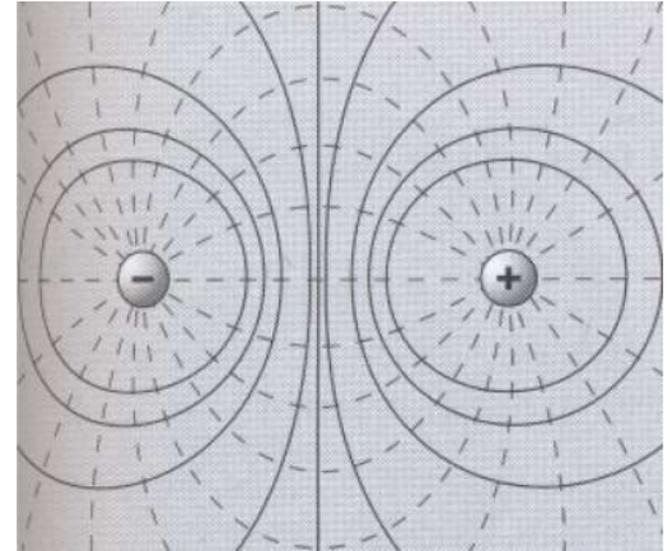


# Wechselwirkung einer Ladung mit einem Dipol

Ein Ion befinde sich im Punkt P mit einer Punktladung Q in dem Feld eines Dipols im Abstand  $r$ .

Die Wechselwirkungsenergie  $u(r, \theta)$  entspricht der Arbeit um die beiden Moleküle an diese Position zu bringen.

Es ergibt sich: 
$$u(r, \theta) = \psi Q = \frac{C\mu Q \cos \theta}{\epsilon_r r^2}$$



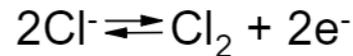
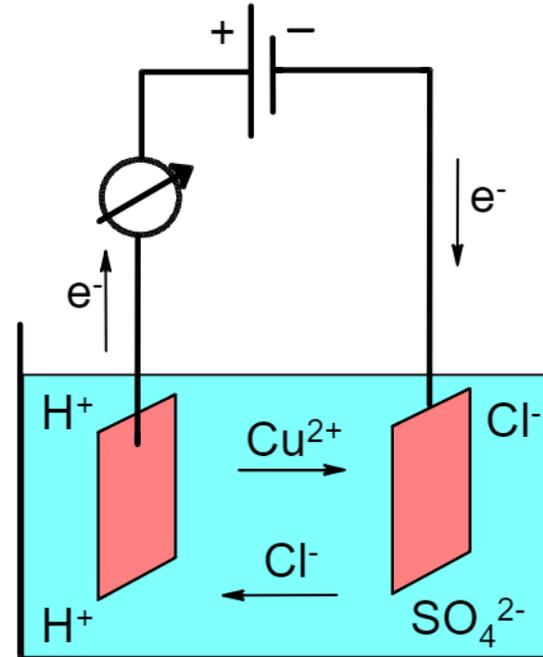
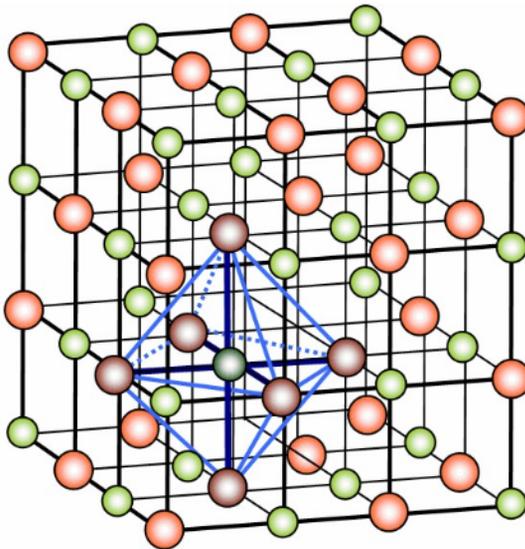
Bemerkenswert: diese Wechselwirkung ist umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstands  $r$ . Sie fällt also erheblich schneller ab als die Wechselwirkung zweier Ladungen gemäß dem Coulomb Gesetz.

Der Grund ist einfach: in großer Entfernung neutralisieren sich die Dipolladungen gegenseitig.

# Ionen (II)

Beweise für die Existenz von Ionen und ionischen Verbindungen sind:

- Kristallgitter
- Elektrolyse

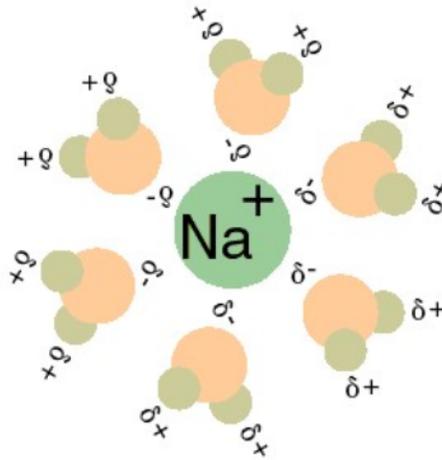


Ionen leiten den Strom, egal ob in einer Lösung oder in der Schmelze.

# Ionisierung (I)

Wenn Moleküle aus geladenen Teilchen bestehen, warum leiten dann nicht alle Verbindungen den elektrischen Strom?

Warum lösen sich Salze überhaupt im Wasser, obwohl ihr Schmelzpunkt so hoch ist (NaCl bei 800°C)?

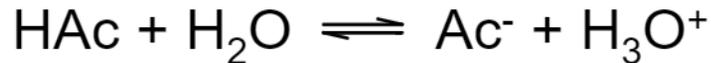


Im Wasser werden Ionen durch die polaren Wassermoleküle solvatisiert. Bei einem löslichen Salz ist die dadurch entstehende Lösungsenergie größer als die Gitterenergie, die die Ionen zusammenhält.

## Ionisierung (II)

Säuren und Basen sind Verwandte der Salze. Auch sie können in polaren Lösungsmitteln (Wasser) in Ionen zerfallen.

Starke Säuren (HCl) und starke Basen (NaOH) dissoziieren vollständig im Wasser, schwache Säuren (z.B. Essigsäure, HAc) und schwache Basen (z.B. Imidazol) unvollständig.



Zwischen undissoziierter Form und dissoziierter Form stellt sich ein Gleichgewicht ein. Die zugehörige Gleichgewichtskonstante (**Dissoziationskonstante K**) ergibt sich zu

$$K = \frac{[\text{Ac}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]}$$

Die Konzentration des Wassers  $[\text{H}_2\text{O}]$  selbst bleibt praktisch unverändert.

Wie hoch ist die Konzentration von Wasser?

# Ionisierung (III)

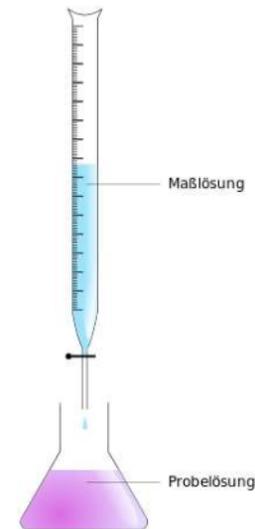
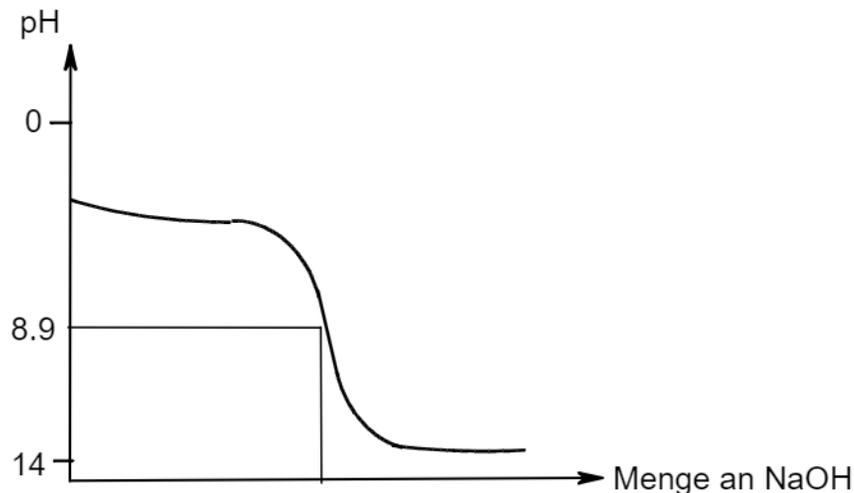
Dissoziationskonstanten und  $pK_a$ -Werte für einige Säuren

Säure	Dissoziations- konstante	$pK_a$ (= $-\lg K_a$ )	
HCl	$> 10^8$	$< -8$	vollständig dissoziiert
$H_3PO_4$	$7.52 \cdot 10^{-3}$	2.12	
HF	$3.53 \cdot 10^{-4}$	3.45	
HAc	$1.76 \cdot 10^{-5}$	4.75	
$H_2PO_4^-$	$6.23 \cdot 10^{-8}$	7.21	
$CO_2$	$4.3 \cdot 10^{-7}$	6.37	$CO_2 + 2H_2O \rightarrow HCO_3^- + H_3O^+$
$NH_4^+$	$5.6 \cdot 10^{-10}$	9.25	
$HPO_4^{2-}$	$2.2 \cdot 10^{-13}$	12.67	

# Der pH-Wert und Titration (I)

Die Dissoziation einer Säure in Wasser erzeugt  $\text{H}_3\text{O}^+$  Ionen. Deren Konzentration wird durch den pH-Wert ausgedrückt ( $= -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$ )

Was passiert nun, wenn wir zu einer Essigsäurelösung (HAc) nach und nach eine starke Base (NaOH) zugeben ?



Am Umschlagpunkt der **Titrationkurve** ist die Menge an zugegebener NaOH gleich der Menge an ursprünglich vorhandener HAc.

## Der pH-Wert und Titration (II)

Der Umschlagspunkt der Titration von Essigsäure mit NaOH liegt nicht bei pH=7. Warum?

Am Umschlagspunkt haben wir es mit einer Lösung von Natriumacetat ( $\text{Na}^+$  und  $\text{Ac}^-$ ) zu tun. Salze einer starken Base und einer schwachen Säure ergeben eine basische Lösung, da  $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAC} + \text{OH}^-$

Die Umsetzung einer starken Säure (HCl) mit einer starken Base (NaOH) ergibt eine neutrale Lösung (NaCl) pH = 7.

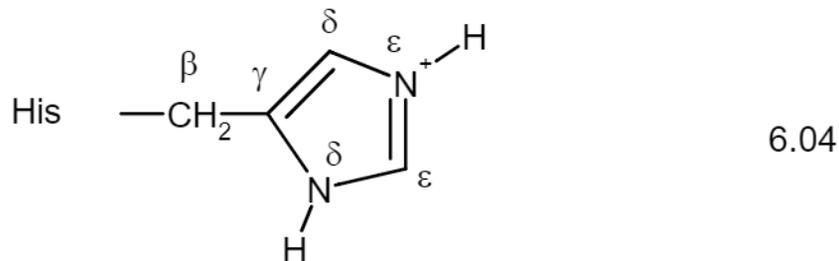
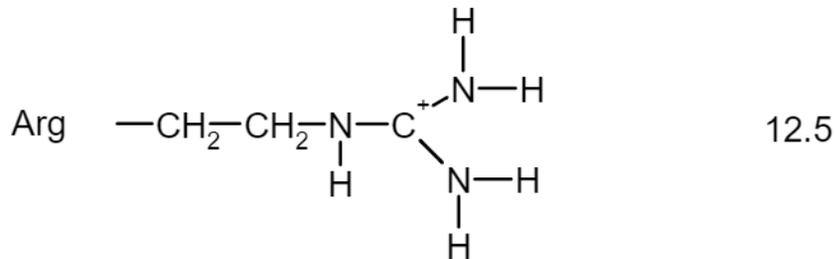
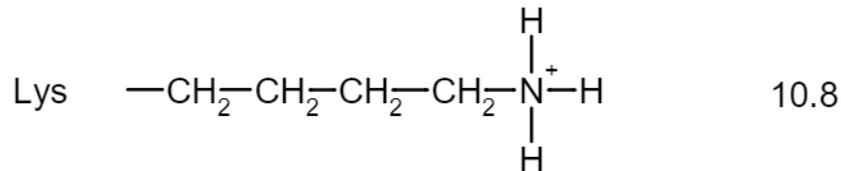
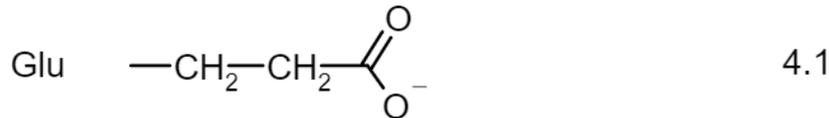
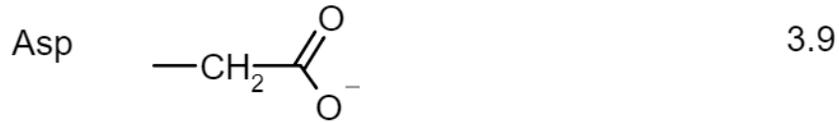
Für jede Titration müssen wir also überlegen, bei welchem pH-Wert der Umschlagspunkt liegen wird, um so einen geeigneter Indikatorfarbstoff auszuwählen, der bei diesem pH seine Farbe ändert.



Bildquelle: wikipedia

# Aminosäuren in Wasser (I)

Typische  $pK_a$ -Werte von Aminosäureseitenketten



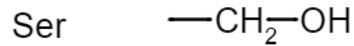
Frage: wie hängt die Ladung von Aminosäuren mit ihrem  $pK_a$ -Wert zusammen?

Frage: warum sind die  $pK_a$ -Werte von Aminosäuren von Interesse für die Bioinformatik?

Histidin kann seinen Protonierungszustand leicht ändern, wodurch drei verschiedene Formen in Frage kommen: neutral HID & HIE, sowie HIP positiv geladen

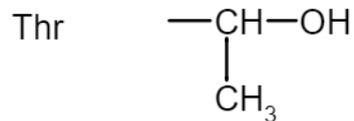
# Aminosäuren in Wasser (II)

typische  $pK_a$ -Werte von Aminosäureseitenketten (Fortsetzung)



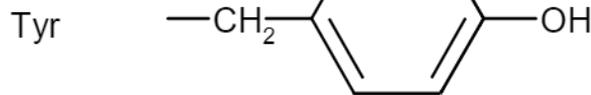
13

Diese  $pK_a$ -Werte wurden für einzelne Aminosäuren in Lösung bestimmt (*bulk properties*). Im Protein kann sich der Wert je nach Umgebung ändern.



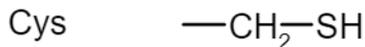
13

Weshalb?



10.1

Trotz des hohen  $pK_a$ -Wertes tauschen auch die  $\text{—OH}$  Gruppen ihre Wasserstoffe mit denen des Wasser aus!



8.3

Oxidation zu  
Disulfidbrücken

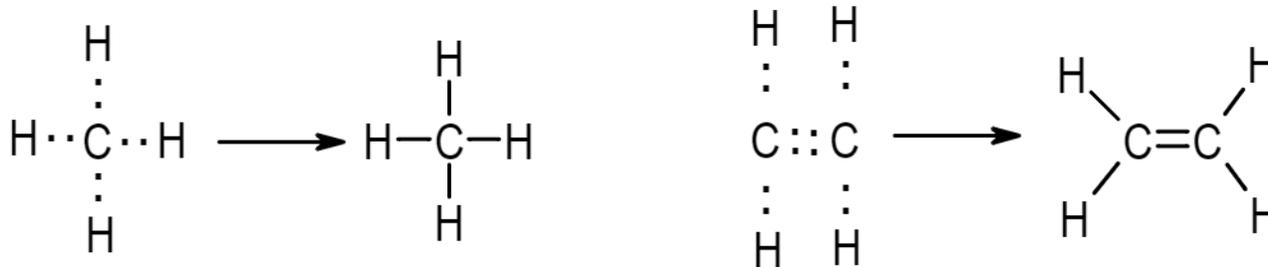
In den allermeisten Fällen nehmen die Seitenketten im Protein aber denjenigen Protonierungszustand an, den sie auch in Lösung hätten. Ausnahmen deuten auf stark veränderte Umgebungsbedingungen hin (z.B. An der Oberfläche von Transmembranproteinen in der Lipidschicht. Dort ist die Dielektrizitätskonstante sehr viel kleiner als im Cytosol.)

# Kovalente Bindungen (I)

Um die nächstliegende Edelgaskonfiguration anzunehmen, geben manche Atome ihre Valenzelektronen ab, andere nehmen Elektronen auf (Ionen).

Alternativ können sich Atome die gegenseitigen Valenzelektronen teilen und so die Edelgaskonfiguration erreichen (**Oktettregel**).

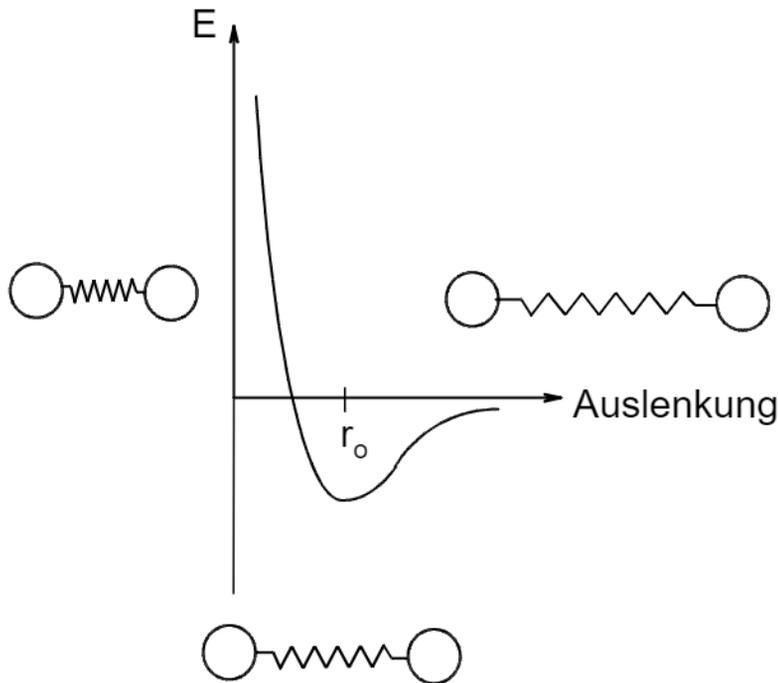
Dies ist dann der Fall, wenn der Elektronegativitätsunterschied zwischen den jeweiligen Atomen gering ist.



In diesem Falle sprechen wir von **kovalenten Bindungen**

## Kovalente Bindungen (II)

Während Ionen entweder starr auf ihren Gitterplätzen sitzen oder in Lösung durch Dissoziation vollständig voneinander getrennt sind, sind kovalente Bindungen nicht starr.



Eine kovalente Bindung kann man sich als anharmonischen Oszillator vorstellen.

Experimenteller Beweis:  
Infrarot-Spektroskopie

Frage: welche physikalische Größe wird dabei gemessen?

# Bindungsabstände und Bindungsdissoziationsenergien (I)

Bindung Abstand [Å]     $D_0$  [kJ/mol] (homolytische Spaltung)

H–H	0.742	432
C–H	1.09 ± 0.01	411 ± 7
C–C	1.54	345
C=C	1.34 - 1.40*	602 ± 21
C≡C	1.20	835
C–N	1.47	305
C=N	1.35	615
C≡N	1.16	887
C–O	1.43	358
C=O	1.20	526
C–Si	1.85	318
C–P	1.84	264
C–S	1.82	272
C=S	1.60	577 ± 21

\*aromatische Bindung

← länger

H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xn
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

↓ länger,  
schwächer

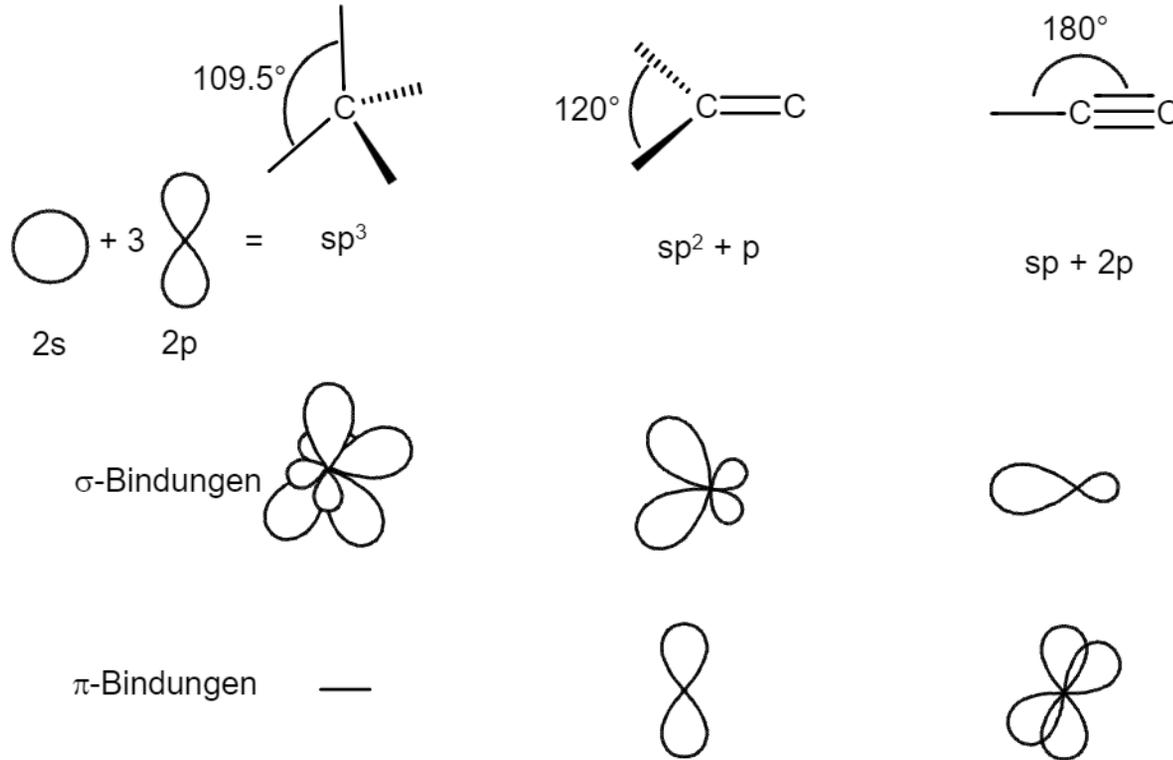
Verändert aus: J.E.Huheey  
*Inorganic Chemistry*, Wiley.

# Bindungsabstände und Bindungsdissoziationsenergien (II)

Bindung	Abstand [Å]	$D_0$ [kJ/mol]	
C–F	1.35	485	
C–Cl	1.77	327	
C–Br	1.94	285	
C–I	2.14	213	
C–H	1.09	411	apolares Wasserstoffatom
O–H	0.96	459	} polare Wasserstoffe (Protonen), tauschen in polarem Solvens aus (z.B. mit denen des Wassers)
N–H	1.01	$386 \pm 8$	
S–H	1.34	$363 \pm 5$	
N–N	1.45	$247 \pm 13$	
N=N	1.25	418	Grund:
N–O	1.40	201	N, O, und S sind
N=O	1.21	607	elektronegativer als C;
P–O	1.63	$\approx 335$	Heterolytische Spaltung
P=O	$\approx 1.50$	$\approx 544$	der Bindung $\rightarrow$ Ionen

# Bindungswinkel (I)

hängen sehr stark von der **Hybridisierung** ab



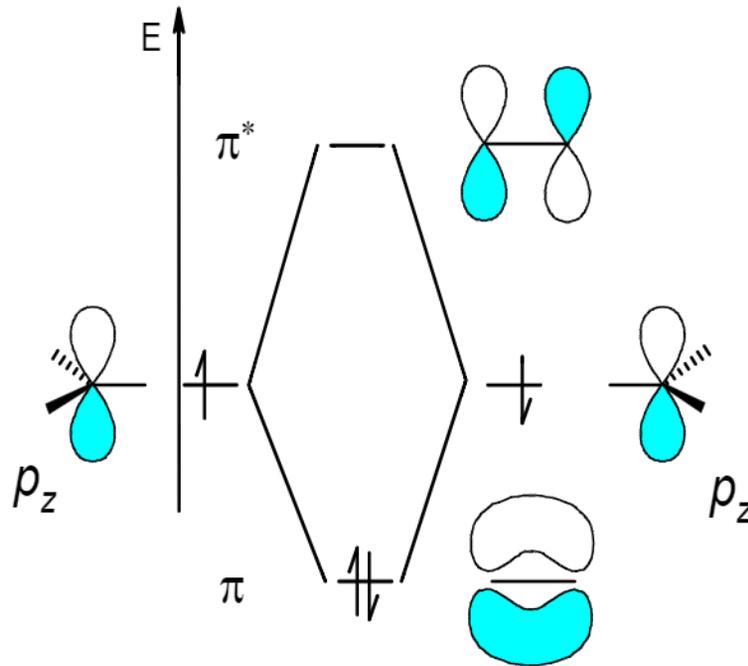
Die C–C  $\sigma$ -Bindung entsteht durch Überlappung der s-Orbitale

Dies sind hybridisierte Atomorbitale. Nicht verwechseln mit Molekülorbitalen (=linear combination of atomic orbitals)

# Molekül Orbitale (MOs)

MO = linear combination of atomic orbitals (LCAO)

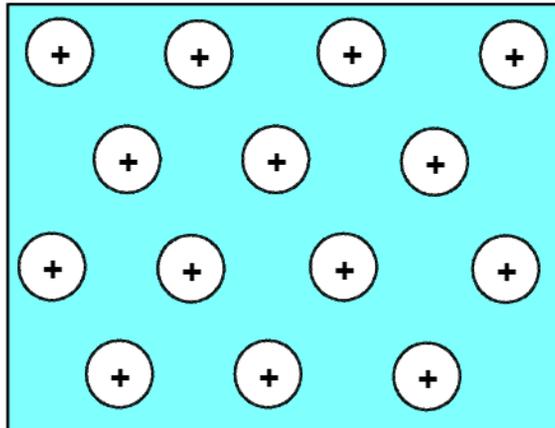
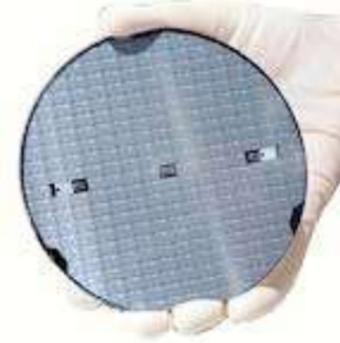
$\pi$ -Bindung in Ethylen (=Ethen)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$



Die paarweise Kombinationen zweier Atomorbitale ergibt üblicherweise ein bindendes und ein anti-bindendes MO. Jedes MO kann zwei Elektronen aufnehmen.

# Metallische Bindung (I)

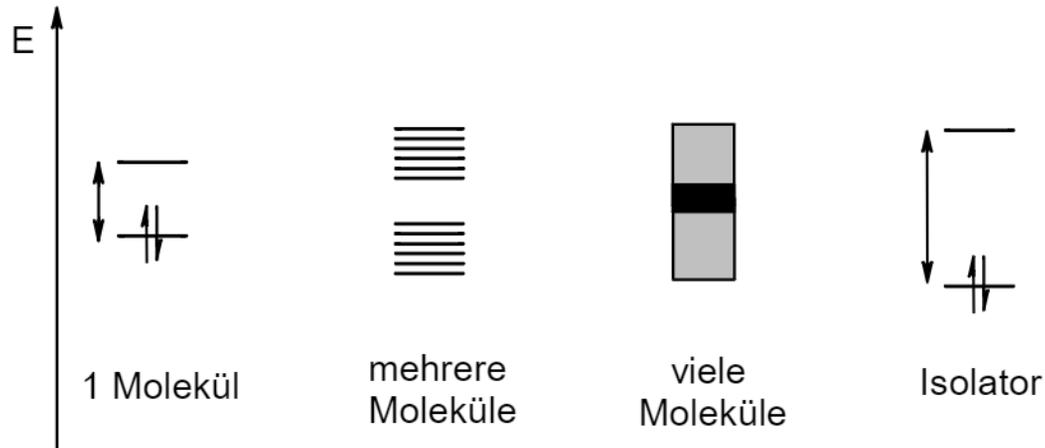
Metalle leiten auch im festen Zustand den elektrischen Strom (im Gegensatz zu Ionen), obwohl sie auch kristalline Eigenschaften zeigen (z.B. Silicium-Einkristalle).



**Elektronengasttheorie:** Die Valenzelektronen bewegen sich frei um die positiv geladenen Atomrümpfe des Kristallgitters.

# Metallische Bindung (II)

Was unterscheidet dann metallische Leiter von Isolatoren?



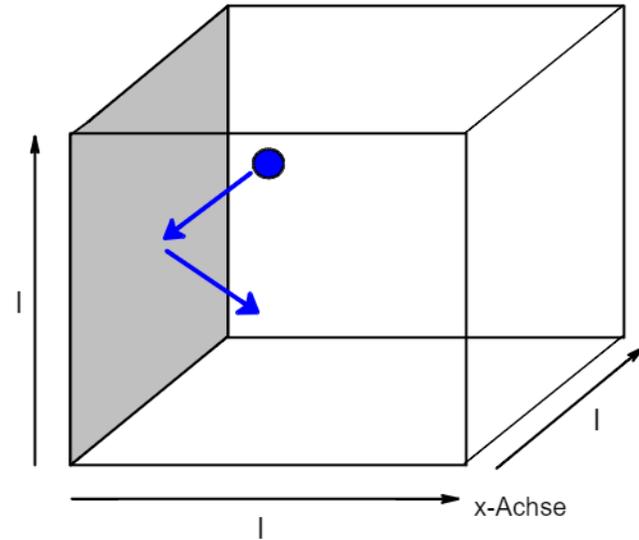
Bei Metallen gibt es **delokalisierte Molekülorbitalbänder**.

Dabei überlappen sich Valenzband und das sog. Leitungsband in dem Elektronen frei „fließen“ können.

Bei Isolatoren ist dagegen der energetische Abstand zwischen diesen zwei Bändern groß, und bei Halbleitern relativ klein.

(→ Diode, Feldeffekttransistor).

# Der Gasdruck (I)



Druck ist Kraft pro Flächeneinheit  $F / A$

Ein Gasmolekül trifft auf die Wand mit dem Impuls  $m \cdot v_x$  und wird mit dem Impuls in negativer Richtung elastisch reflektiert. Für einen Würfel der Kantenlänge  $l$  ergibt sich die Kraft  $F_x$  zu

$$F_x = \frac{2mv_x}{2l/v_x} = \frac{mv_x^2}{l}$$

## Der Gasdruck (II)

Die Kraft pro Flächeneinheit bzw. der Druck  $P_x$  ist dann

$$P_x = N \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{V}$$

Mit  $l^2$  als der Fläche und  $V = l^3$  als dem Volumen des Kastens.

Gleiches gilt entsprechend für die  $x$  und  $z$ -Flächen des Kastens.

Wenn der Kasten nun  $N$  Moleküle enthält, so ergibt sich

$$P_x = \frac{mv_x^2}{l^3} = \frac{mv_x^2}{V}$$

Mit dem Mittelwert (Erwartungswert) der quadratischen Geschwindigkeiten, wobei

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

## Der Gasdruck (III)

Da die Bewegungen der Moleküle in jede Richtung zufällig und unabhängig voneinander sind, wird auch der Mittelwert der quadratischen Geschwindigkeiten in jede Richtung identisch sein:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

Damit ist auch der Druck an allen Wänden gleich.

Durch Umformulieren von  $P_x = N \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{V}$  erhalten wir

$$P_x = P_y = P_z = \frac{N}{3} \frac{m \langle v^2 \rangle}{V} = P$$

für den Gesamtdruck, bzw.

$$P V = \frac{N}{3} m \langle v^2 \rangle = \text{konst.} = nRT$$

## Der Gasdruck (IV)

Die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle kann also nur noch von der Temperatur und nicht vom Druck oder Volumen abhängen.

Die kinetische Energie der Moleküle wird also durch den Druck wiedergegeben:

$$\bar{\varepsilon}_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{pro Molekül, und}$$

$$\bar{E}_{kin} = N \bar{\varepsilon}_{kin} = \frac{1}{2}Nmv^2 \quad \text{pro Mol, mit der Avogadrozahl } N = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Der Vergleich mit  $P V = \frac{N}{3}m\langle v^2 \rangle$  liefert  $PV = \frac{2}{3}\bar{E}_{kin}$

Oder umformuliert  $\bar{E}_{kin} = \frac{3}{2}RT$

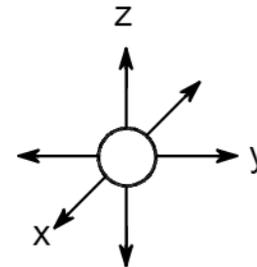
Mit der allgemeinen Gaskonstante  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

# Freiheitsgrade der Bewegung (I)

Für ein Edelgas (eiatomig) kommen nur translatorische Bewegungen als Ursache für die kinetische Energie in Frage. Teilen wir die gesamte kinetische Energie auf jede der drei Raumrichtungen (x,y,z) auf, so erhalten wir pro Richtung, sprich Freiheitsgrad

$$E_{kin} = \frac{3}{2} RT = 3 \cdot \frac{1}{2} RT \quad \text{pro Mol, bzw.}$$

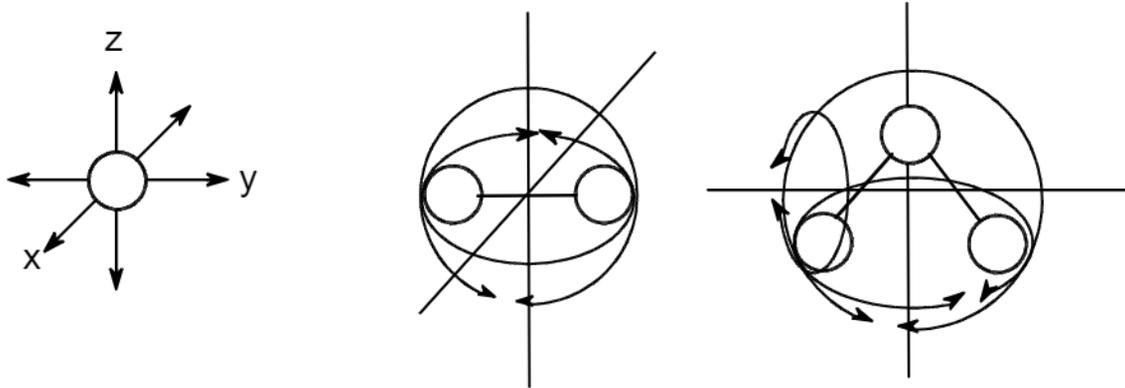
$$\varepsilon_{kin} = \frac{3}{2} kT = 3 \cdot \frac{1}{2} kT \quad \text{pro einzeltem Molekül}$$



mit der Boltzmannkonstante  $k = R / N = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

# Freiheitsgrade der Bewegung (II)

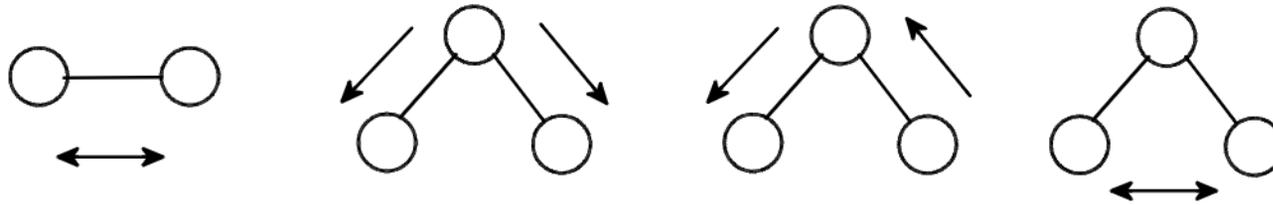
Für mehratomige Moleküle gibt es noch weitere Freiheitsgrade:



3 Freiheitsgrade der Rotation (weniger bei rotationssymmetrischen Molekülen z.B.  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ )

# Freiheitsgrade der Bewegung (III)

Symmetrische und anti-symmetrische Schwingungen/Vibrationen



3 Freiheitsgrade der Vibration (im allgemeinen)

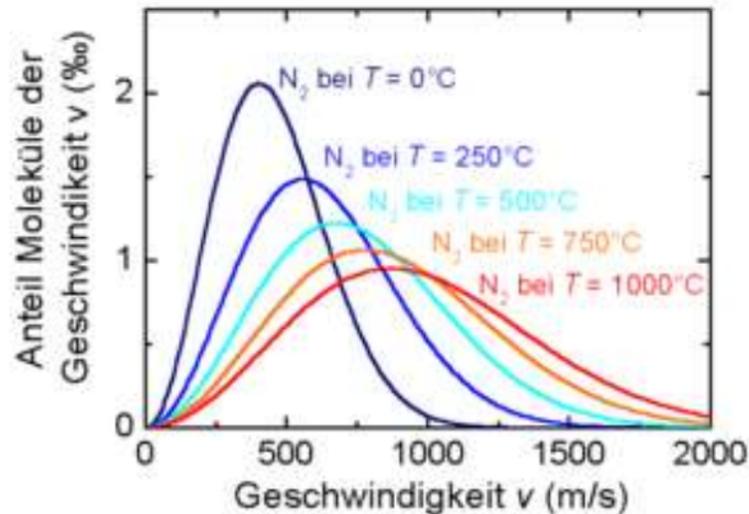
Ein N-atomiges Moleküle hat damit (in der Regel)  $3N-6$  Freiheitsgrade der Bewegung (die 3 Translationen und die 3 Rotationen sind invariante Symmetrieoperationen).

Bei Raumtemperatur ( $T=298\text{ K}$ ) sind meist nur die Freiheitsgrade der Translation und Rotation (durch die zur Verfügung stehende thermische Energie) angeregt.

Durch entsprechende Energiezufuhr (z.B. IR-Spektroskopie, Microwellen) können Freiheitsgrade selektiv angeregt werden.

# Boltzmannverteilung (I)

Wenn es eine mittlere Geschwindigkeit der Moleküle gibt, wie sieht dann die Verteilung der Geschwindigkeit aus ?



Bei höherer Temperatur verschiebt sich die mittlere Geschwindigkeit zu höheren Geschwindigkeiten.

# Boltzmannverteilung (II)

Analog zu den Geschwindigkeiten sind auch die möglichen Energieniveaus  $E_i$  für alle  $N$  Teilchen je nach Temperatur unterschiedlich besetzt.

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)}{\sum \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)}$$

Diese Verteilung wird als Boltzmannverteilung bezeichnet, und gilt für Systeme in denen ein bestimmtes Energieniveau **beliebig oft** besetzt werden kann.

Für welche Art von Teilchen gilt dies nicht und warum?



Bildquelle: chefkoch.de

# Zustandssumme

Die Energie eines Moleküls ergibt sich als Summe seiner (temperaturabhängigen) Energieterme aufgrund seiner Freiheitsgrade für die Translation, Rotation und Vibration. Folglich muß diese Summe  $Q$  der Nenner in der Gleichung für die Boltzmannverteilung sein

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp\left(-E_i/kT\right)}{\sum \exp\left(-E_i/kT\right)} = \frac{\exp\left(-E_i/kT\right)}{Q}$$

Die Summe  $Q$  der inneren Energie wird auch als Zustandssumme (partition function) bezeichnet.

Je nachdem welche Größen beim betrachteten Ensemble (an Molekülen) konstant sind (z.B. Druck, Volumen, Temperatur, Teilchenzahl) verändert sich auch die Zustandssumme  $Q$ .

# Thermodynamische Größen

Eine ganze Reihe von thermodynamischen Größen lassen sich aus der Zustandssumme  $Q$  ableiten, z.B.

Innere Energie  $U$        $U = k T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$

Enthalpie  $H$        $H = k T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k T V \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$       = innere Energie +  
Volumenarbeit

Freie Enthalpie  $G$        $G = -k T \ln Q + k T V \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$        $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

Entropie  $S$        $S = k \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k \ln Q$

Aus Simulation lassen sich entsprechende Größen entnehmen...

# Zusammenfassung V2

Wichtige **intramolekulare Kräfte**:

kovalente Bindungen bilden sich zwischen Atomen damit die Bindungspartner die Edelgaskonfiguration der Valenzelektronen erreichen.

**Intermolekulare Kräfte**:

- elektrostatische **Coulomb-Wechselwirkungen** zwischen geladenen Teilchen
  - **van der Waals-Kräfte** zwischen allen polarisierbaren Teilchen (praktisch alle Atome). Ursache: ständig treten in Molekülen temporäre Dipole auf. Diese erzeugen in einem benachbarten Molekül einen induzierten Dipol. Die Wechselwirkung dieser beiden Dipole ist anziehend und fällt mit  $r^6$  ab. Auf sehr kurze Entfernung ( $<$  als die van der Waals Radien) tritt aber Abstoßung auf. Den gesamten Energieverlauf gibt das Lennard-Jones-Potentials wieder.
- $pK_a$ -Werte von Aminosäuren bestimmen deren Ladungszustand in Lösung und in Proteinen.