

# Aufbau der Materie

Prof. Dr. Katrin F. Domke

Lehrstuhl Physikalische Chemie II

UNIVERSITÄT  
DUISBURG  
ESSEN

*Offen im Denken*

# Recap L7

## Magnetspektroskopie

- ▶ Magnetfelder, magnetischer Dipol, elektrische Ladung
- ▶ Zeemann-Spektroskopie
- ▶ Elektron-Spin-Resonanz-Spektroskopie
- ▶ Kernspin-Resonanz-Spektroskopie

# Übersicht L8

## Molekulare Wechselwirkungen, Flüssigkeiten

- ▶ Wdh. elektrische Eigenschaften von Molekülen
- ▶ Molekulare Wechselwirkungen
- ▶ Flüssigkeiten
- ▶ *Soft Matter*: Makromoleküle, Selbstorganisation

# Molekulare Wechselwirkungen, Flüssigkeiten

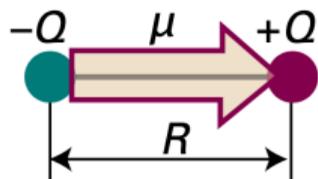


# Elektrische Moleküleigenschaften: Grundlage für Molekülansammlungen

Flüssigkeiten, kondensierte Phasen, *Soft Matter*

# Elektrische Moleküleigenschaften: Grundlage für Molekülansammlungen

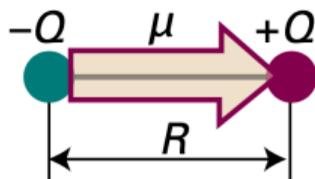
Flüssigkeiten, kondensierte Phasen, *Soft Matter*



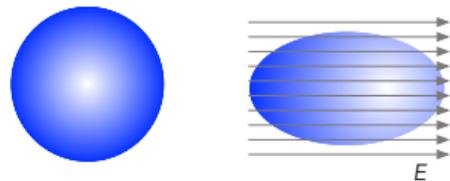
- ▶ elektrisches Dipolmoment  $\mu = Q \cdot R$  in C m (oder in Debye,  $1 \text{ D} = 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ ) mit  $Q$ : Ladung,  $R$  Abstand zwischen Ladungen; permanent oder induziert. Für kleine Moleküle Größenordnung 1 D.

# Elektrische Moleküleigenschaften: Grundlage für Molekülansammlungen

Flüssigkeiten, kondensierte Phasen, *Soft Matter*

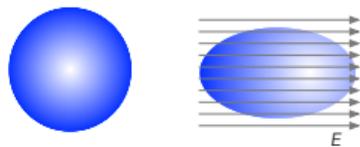
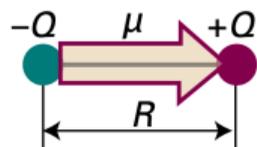


- ▶ elektrisches Dipolmoment  $\mu = Q \cdot R$  in C m (oder in Debye,  $1 \text{ D} = 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ ) mit  $Q$ : Ladung,  $R$  Abstand zwischen Ladungen; permanent oder induziert. Für kleine Moleküle Größenordnung 1 D.

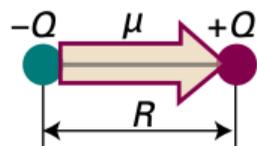


- ▶ Polarisierbarkeit („Verformbarkeit der Elektronenwolke“) durch angelegtes äußeres EM Feld  $E$ ; induziertes Dipolmoment  $\mu^* = \alpha E$ , mit  $\alpha$ : Polarisierbarkeit [ $\text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$ ]. Groß für kleine HOMO-LUMO Abstände. Mögliche Anisotropie beachten!

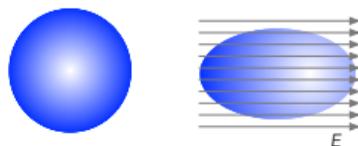
Die Polarisation  $P$  ist die Dichte der elektrischen Dipolmomente einer Probe



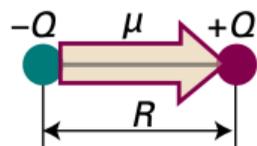
Die Polarisation  $P$  ist die Dichte der elektrischen Dipolmomente einer Probe



Polarisation  $P = \langle \mu \rangle \frac{N}{V}$  mit  $\langle \mu \rangle$ : mittleres elektrisches Dipolmoment der Moleküle,  $\frac{N}{V}$ : Anzahldichte der Moleküle.

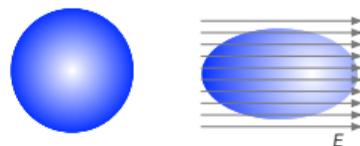


Die Polarisation  $P$  ist die Dichte der elektrischen Dipolmomente einer Probe

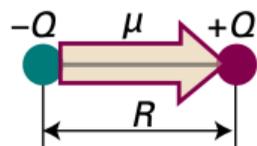


Polarisation  $P = \langle \mu \rangle \frac{N}{V}$  mit  $\langle \mu \rangle$ : mittleres elektrisches Dipolmoment der Moleküle,  $\frac{N}{V}$ : Anzahldichte der Moleküle.

Dielektrikum: polarisierbar, nicht-leitend.



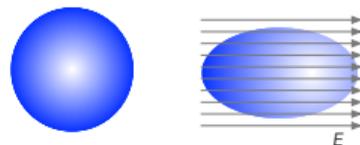
Die Polarisation  $P$  ist die Dichte der elektrischen Dipolmomente einer Probe



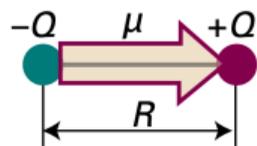
Polarisation  $P = \langle \mu \rangle \frac{N}{V}$  mit  $\langle \mu \rangle$ : mittleres elektrisches Dipolmoment der Moleküle,  $\frac{N}{V}$ : Anzahldichte der Moleküle.

Dielektrikum: polarisierbar, nicht-leitend.

Ohne  $E$ : beliebig orientierte Moleküle,  $\langle \mu \rangle = 0$ .



# Die Polarisation $P$ ist die Dichte der elektrischen Dipolmomente einer Probe

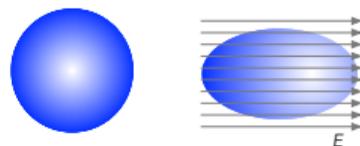


Polarisation  $P = \langle \mu \rangle \frac{N}{V}$  mit  $\langle \mu \rangle$ : mittleres elektrisches Dipolmoment der Moleküle,  $\frac{N}{V}$ : Anzahldichte der Moleküle.

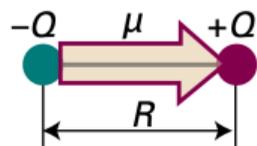
Dielektrikum: polarisierbar, nicht-leitend.

Ohne  $E$ : beliebig orientierte Moleküle,  $\langle \mu \rangle = 0$ .

In starkem Feld  $\langle \mu \rangle \rightarrow \mu$ .



# Die Polarisation $P$ ist die Dichte der elektrischen Dipolmomente einer Probe

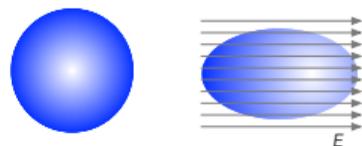


Polarisation  $P = \langle \mu \rangle \frac{N}{V}$  mit  $\langle \mu \rangle$ : mittleres elektrisches Dipolmoment der Moleküle,  $\frac{N}{V}$ : Anzahldichte der Moleküle.

Dielektrikum: polarisierbar, nicht-leitend.

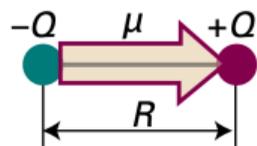
Ohne  $E$ : beliebig orientierte Moleküle,  $\langle \mu \rangle = 0$ .

In starkem Feld  $\langle \mu \rangle \rightarrow \mu$ .



Frequenzabhängigkeit: zu schnelle Änderung, Moleküle können nicht mehr folgen.  
Polarisation geht Schritt für Schritt mit Frequenzerhöhung verloren!

# Die Polarisation $P$ ist die Dichte der elektrischen Dipolmomente einer Probe

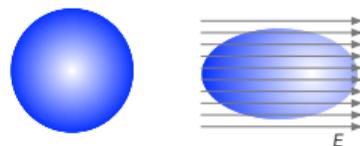


Polarisation  $P = \langle \mu \rangle \frac{N}{V}$  mit  $\langle \mu \rangle$ : mittleres elektrisches Dipolmoment der Moleküle,  $\frac{N}{V}$ : Anzahldichte der Moleküle.

Dielektrikum: polarisierbar, nicht-leitend.

Ohne  $E$ : beliebig orientierte Moleküle,  $\langle \mu \rangle = 0$ .

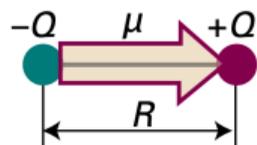
In starkem Feld  $\langle \mu \rangle \rightarrow \mu$ .



Frequenzabhängigkeit: zu schnelle Änderung, Moleküle können nicht mehr folgen.  
Polarisation geht Schritt für Schritt mit Frequenzerhöhung verloren!

- Orientierungs-Polarisation: Rotation (bis ca.  $10^{11}$  Hz bzw. Mikrowellenregion)

# Die Polarisation $P$ ist die Dichte der elektrischen Dipolmomente einer Probe

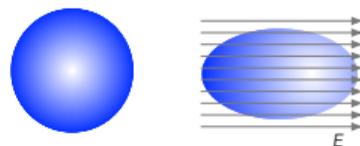


Polarisation  $P = \langle \mu \rangle \frac{N}{V}$  mit  $\langle \mu \rangle$ : mittleres elektrisches Dipolmoment der Moleküle,  $\frac{N}{V}$ : Anzahldichte der Moleküle.

Dielektrikum: polarisierbar, nicht-leitend.

Ohne  $E$ : beliebig orientierte Moleküle,  $\langle \mu \rangle = 0$ .

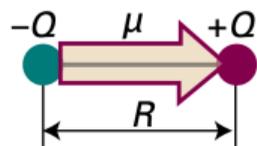
In starkem Feld  $\langle \mu \rangle \rightarrow \mu$ .



Frequenzabhängigkeit: zu schnelle Änderung, Moleküle können nicht mehr folgen.  
Polarisation geht Schritt für Schritt mit Frequenzerhöhung verloren!

- ▶ Orientierungs-Polarisation: Rotation (bis ca.  $10^{11}$  Hz bzw. Mikrowellenregion)
- ▶ Verzerrungs-Polarisation: Schwingungen (bis ca. Infrarotregion)

# Die Polarisation $P$ ist die Dichte der elektrischen Dipolmomente einer Probe

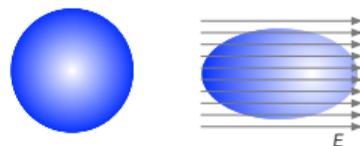


Polarisation  $P = \langle \mu \rangle \frac{N}{V}$  mit  $\langle \mu \rangle$ : mittleres elektrisches Dipolmoment der Moleküle,  $\frac{N}{V}$ : Anzahldichte der Moleküle.

Dielektrikum: polarisierbar, nicht-leitend.

Ohne  $E$ : beliebig orientierte Moleküle,  $\langle \mu \rangle = 0$ .

In starkem Feld  $\langle \mu \rangle \rightarrow \mu$ .



Frequenzabhängigkeit: zu schnelle Änderung, Moleküle können nicht mehr folgen.  
Polarisation geht Schritt für Schritt mit Frequenzerhöhung verloren!

- ▶ Orientierungs-Polarisation: Rotation (bis ca.  $10^{11}$  Hz bzw. Mikrowellenregion)
- ▶ Verzerrungs-Polarisation: Schwingungen (bis ca. Infrarotregion)
- ▶ elektronische Polarisation: Elektronendichteverchiebung (sichtbare Region)

# Molare Polarisation und Polarisierbarkeit mittels Brechungsindex bestimmbar

## Molare Polarisation und Polarisierbarkeit mittels Brechungsindex bestimmbar

Potentialenergie (Coulomb)  $V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon R}$  mit  $\epsilon = \epsilon_{rel}\epsilon_0$ : Permittivität (Maß für Kapazität  $C$  bzw. Stärke der Coulombschen Wechselwirkung),  $\epsilon_{rel} = C/C_0$ .

## Molare Polarisation und Polarisierbarkeit mittels Brechungsindex bestimmbar

Potentialenergie (Coulomb)  $V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon R}$  mit  $\epsilon = \epsilon_{rel}\epsilon_0$ : Permittivität (Maß für Kapazität  $C$  bzw. Stärke der Coulombschen Wechselwirkung),  $\epsilon_{rel} = C/C_0$ .

Wasser:  $\epsilon_{rel} = 78$  bei RT, d.h. ionische (Coulomb-)Wechselwirkung in Wasser ist fast 2 Größenordnungen kleiner als im Vakuum!

## Molare Polarisation und Polarisierbarkeit mittels Brechungsindex bestimmbar

Potentialenergie (Coulomb)  $V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon R}$  mit  $\epsilon = \epsilon_{rel}\epsilon_0$ : Permittivität (Maß für Kapazität  $C$  bzw. Stärke der Coulombschen Wechselwirkung),  $\epsilon_{rel} = C/C_0$ .

Wasser:  $\epsilon_{rel} = 78$  bei RT, d.h. ionische (Coulomb-)Wechselwirkung in Wasser ist fast 2 Größenordnungen kleiner als im Vakuum!

$\epsilon_{rel}$  groß für polare und leicht polarisierbare Moleküle.

## Molare Polarisation und Polarisierbarkeit mittels Brechungsindex bestimmbar

Potentialenergie (Coulomb)  $V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon R}$  mit  $\epsilon = \epsilon_{rel}\epsilon_0$ : Permittivität (Maß für Kapazität  $C$  bzw. Stärke der Coulombschen Wechselwirkung),  $\epsilon_{rel} = C/C_0$ .

Wasser:  $\epsilon_{rel} = 78$  bei RT, d.h. ionische (Coulomb-)Wechselwirkung in Wasser ist fast 2 Größenordnungen kleiner als im Vakuum!

$\epsilon_{rel}$  groß für polare und leicht polarisierbare Moleküle.

Debye-Gleichung:  $\frac{\epsilon_{rel}-1}{\epsilon_{rel}+2} = \frac{\rho P_m}{M}$  mit  $\rho$ : (Masse)Dichte der Probe,  $M$ : molare Masse,  $P_m$ : molare Polarisation, wobei  $P_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0}(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT})$ .

## Molare Polarisation und Polarisierbarkeit mittels Brechungsindex bestimmbar

Potentialenergie (Coulomb)  $V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon R}$  mit  $\epsilon = \epsilon_{rel}\epsilon_0$ : Permittivität (Maß für Kapazität  $C$  bzw. Stärke der Coulombschen Wechselwirkung),  $\epsilon_{rel} = C/C_0$ .

Wasser:  $\epsilon_{rel} = 78$  bei RT, d.h. ionische (Coulomb-)Wechselwirkung in Wasser ist fast 2 Größenordnungen kleiner als im Vakuum!

$\epsilon_{rel}$  groß für polare und leicht polarisierbare Moleküle.

Debye-Gleichung:  $\frac{\epsilon_{rel}-1}{\epsilon_{rel}+2} = \frac{\rho P_m}{M}$  mit  $\rho$ : (Masse)Dichte der Probe,  $M$ : molare Masse,  $P_m$ : molare Polarisation, wobei  $P_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0}(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT})$ .

Clausius-Mossotti-Gleichung:  $\frac{\epsilon_{rel}-1}{\epsilon_{rel}+2} = \frac{\rho N_A \alpha}{3M\epsilon_0}$  (ohne Beitrag des permanenten Dipolmoments, z.B. Moleküle ohne, oder zu hohe Frequenz)

## Molare Polarisation und Polarisierbarkeit mittels Brechungsindex bestimmbar

Potentialenergie (Coulomb)  $V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon R}$  mit  $\epsilon = \epsilon_{rel}\epsilon_0$ : Permittivität (Maß für Kapazität  $C$  bzw. Stärke der Coulombschen Wechselwirkung),  $\epsilon_{rel} = C/C_0$ .

Wasser:  $\epsilon_{rel} = 78$  bei RT, d.h. ionische (Coulomb-)Wechselwirkung in Wasser ist fast 2 Größenordnungen kleiner als im Vakuum!

$\epsilon_{rel}$  groß für polare und leicht polarisierbare Moleküle.

Debye-Gleichung:  $\frac{\epsilon_{rel}-1}{\epsilon_{rel}+2} = \frac{\rho P_m}{M}$  mit  $\rho$ : (Masse)Dichte der Probe,  $M$ : molare Masse,  $P_m$ : molare Polarisation, wobei  $P_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0}(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT})$ .

Clausius-Mossotti-Gleichung:  $\frac{\epsilon_{rel}-1}{\epsilon_{rel}+2} = \frac{\rho N_A \alpha}{3M\epsilon_0}$  (ohne Beitrag des permanenten Dipolmoments, z.B. Moleküle ohne, oder zu hohe Frequenz)

Brechungsindex  $n = \frac{c}{c'} = \sqrt{\epsilon_{rel}}$ .

## Molare Polarisation und Polarisierbarkeit mittels Brechungsindex bestimmbar

Potentialenergie (Coulomb)  $V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon R}$  mit  $\epsilon = \epsilon_{rel}\epsilon_0$ : Permittivität (Maß für Kapazität  $C$  bzw. Stärke der Coulombschen Wechselwirkung),  $\epsilon_{rel} = C/C_0$ .

Wasser:  $\epsilon_{rel} = 78$  bei RT, d.h. ionische (Coulomb-)Wechselwirkung in Wasser ist fast 2 Größenordnungen kleiner als im Vakuum!

$\epsilon_{rel}$  groß für polare und leicht polarisierbare Moleküle.

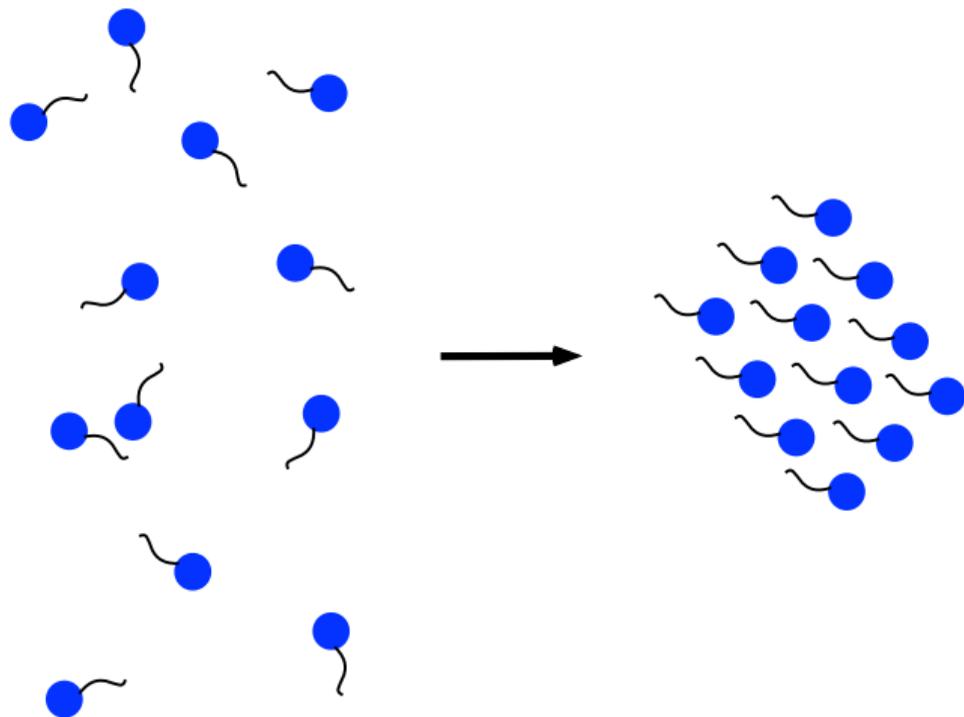
Debye-Gleichung:  $\frac{\epsilon_{rel}-1}{\epsilon_{rel}+2} = \frac{\rho P_m}{M}$  mit  $\rho$ : (Masse)Dichte der Probe,  $M$ : molare Masse,  $P_m$ : molare Polarisation, wobei  $P_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0}(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT})$ .

Clausius-Mossotti-Gleichung:  $\frac{\epsilon_{rel}-1}{\epsilon_{rel}+2} = \frac{\rho N_A \alpha}{3M\epsilon_0}$  (ohne Beitrag des permanenten Dipolmoments, z.B. Moleküle ohne, oder zu hohe Frequenz)

Brechungsindex  $n = \frac{c}{c'} = \sqrt{\epsilon_{rel}}$ .

$P_m$  und  $\alpha$  können durch Messen des Brechungsindex im sichtbaren Bereich mit Hilfe der Clausius-Mossotti-Gleichung bestimmt werden!

# Molekülwechselwirkungen ermöglichen die Ausbildung kondensierter Phasen



## Molekülwechselwirkungen ermöglichen die Ausbildung kondensierter Phasen

Def. Van-der-Waals-Wechselwirkung,  
anziehende/energieverringende WW  
zwischen Molekülen, nimmt mit dem  
Abstand mit  $\frac{1}{r^6}$  ab, nicht-bindend.  
Zugrunde liegt Coulomb-Potential-Energie

$$V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r}.$$

## Molekülwechselwirkungen ermöglichen die Ausbildung kondensierter Phasen

Def. Van-der-Waals-Wechselwirkung, anziehende/energieverringende WW zwischen Molekülen, nimmt mit dem Abstand mit  $\frac{1}{r^6}$  ab, nicht-bindend.

Zugrunde liegt Coulomb-Potential-Energie

$$V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r}.$$

WW zwischen zwei *frei* rotierenden Dipolen = 0. Aber: Gesamtenergie abhängig von relativer Orientierung, Vorzugsorientierung!

## Molekülwechselwirkungen ermöglichen die Ausbildung kondensierter Phasen

Def. Van-der-Waals-Wechselwirkung, anziehende/energieverringende WW zwischen Molekülen, nimmt mit dem Abstand mit  $\frac{1}{r^6}$  ab, nicht-bindend.

Zugrunde liegt Coulomb-Potential-Energie

$$V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r}.$$

WW zwischen zwei *frei* rotierenden Dipolen = 0. Aber: Gesamtenergie abhängig von relativer Orientierung, Vorzugsorientierung!

Wechselwirkungen von Dipol-induzierter Dipol sowie induzierter Dipol-induzierter Dipol (London-/Dispersion-WW)

## Molekülwechselwirkungen ermöglichen die Ausbildung kondensierter Phasen

Def. Van-der-Waals-Wechselwirkung, anziehende/energieverringende WW zwischen Molekülen, nimmt mit dem Abstand mit  $\frac{1}{r^6}$  ab, nicht-bindend. Zugrunde liegt Coulomb-Potential-Energie  $V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r}$ .

WW zwischen zwei *frei* rotierenden Dipolen = 0. Aber: Gesamtenergie abhängig von relativer Orientierung, Vorzugsorientierung!

Wechselwirkungen von Dipol-induzierter Dipol sowie induzierter Dipol-induzierter Dipol (London-/Dispersion-WW)

H-Brücken-Bindungen A-H...B (A,B hohe EN, freies Elektronenpaar)

## Molekülwechselwirkungen ermöglichen die Ausbildung kondensierter Phasen

Def. Van-der-Waals-Wechselwirkung, anziehende/energieverringende WW zwischen Molekülen, nimmt mit dem Abstand mit  $\frac{1}{r^6}$  ab, nicht-bindend.

Zugrunde liegt Coulomb-Potential-Energie

$$V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r}$$

WW zwischen zwei *frei* rotierenden Dipolen = 0. Aber: Gesamtenergie abhängig von relativer Orientierung, Vorzugsorientierung!

Wechselwirkungen von Dipol-induzierter Dipol sowie induzierter Dipol-induzierter Dipol (London-/Dispersion-WW)

H-Brücken-Bindungen A-H...B (A,B hohe EN, freies Elektronenpaar)

Gesamt-WW: auch Quadrupol-WW etc. (Anziehung:  $1/r^6$ -Term), Abstoßung bei kleinen  $r$  (oft  $e^{-r/r_0}$ -Term)

# Molekülwechselwirkungen ermöglichen die Ausbildung kondensierter Phasen

Def. Van-der-Waals-Wechselwirkung, anziehende/energieverringende WW zwischen Molekülen, nimmt mit dem Abstand mit  $\frac{1}{r^6}$  ab, nicht-bindend.

Zugrunde liegt Coulomb-Potential-Energie

$$V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r}$$

WW zwischen zwei *frei* rotierenden Dipolen = 0. Aber: Gesamtenergie abhängig von relativer Orientierung, Vorzugsorientierung!

Wechselwirkungen von Dipol-induzierter Dipol sowie induzierter Dipol-induzierter Dipol (London-/Dispersion-WW)

H-Brücken-Bindungen A-H...B (A,B hohe EN, freies Elektronenpaar)

Gesamt-WW: auch Quadrupol-WW etc. (Anziehung:  $1/r^6$ -Term), Abstoßung bei kleinen  $r$  (oft  $e^{-r/r_0}$ -Term)

Wechselwirkung	Abstandsabhängigkeit	typische Energien [kJ/mol]	Bemerkung
Ion-Ion	$1/r$	250	nur Ionen
H-Bindung		20	A-H...B
Ion-Dipol	$1/r^2$	15	
Dipol-Dipol	$1/r^3$	2	fixe polare Moleküle
	$1/r^6$	0.3	rotierende polare Moleküle
London (Dispersion)	$1/r^6$	2	alle Arten von Ionen und Molekülen

Übersicht aus Atkins 11th Ed.

True or false?

## True or false?

- ▶ Zwei entgegengesetzte Ladungen im Abstand  $R$  generieren ein elektrisches Dipolmoment  $\mu$ .

## True or false?

- ▶ Zwei entgegengesetzte Ladungen im Abstand  $R$  generieren ein elektrisches Dipolmoment  $\mu$ .
- ▶ Die Polarisierbarkeit eines Moleküls wird durch seine Größe bestimmt.

## True or false?

- ▶ Zwei entgegengesetzte Ladungen im Abstand  $R$  generieren ein elektrisches Dipolmoment  $\mu$ .
- ▶ Die Polarisierbarkeit eines Moleküls wird durch seine Größe bestimmt.
- ▶ Polarisierbarkeit ist anisotrop.

## True or false?

- ▶ Zwei entgegengesetzte Ladungen im Abstand  $R$  generieren ein elektrisches Dipolmoment  $\mu$ .
- ▶ Die Polarisierbarkeit eines Moleküls wird durch seine Größe bestimmt.
- ▶ Polarisierbarkeit ist anisotrop.
- ▶ Die Polarisation einer Probe beschreibt das mittlere elektrische Dipolmoment der Probe.

## True or false?

- ▶ Zwei entgegengesetzte Ladungen im Abstand  $R$  generieren ein elektrisches Dipolmoment  $\mu$ .
- ▶ Die Polarisierbarkeit eines Moleküls wird durch seine Größe bestimmt.
- ▶ Polarisierbarkeit ist anisotrop.
- ▶ Die Polarisation einer Probe beschreibt das mittlere elektrische Dipolmoment der Probe.
- ▶ Die Debye-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit und der Permittivität einer Probe.

## True or false?

- ▶ Zwei entgegengesetzte Ladungen im Abstand  $R$  generieren ein elektrisches Dipolmoment  $\mu$ .
- ▶ Die Polarisierbarkeit eines Moleküls wird durch seine Größe bestimmt.
- ▶ Polarisierbarkeit ist anisotrop.
- ▶ Die Polarisation einer Probe beschreibt das mittlere elektrische Dipolmoment der Probe.
- ▶ Die Debye-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit und der Permittivität einer Probe.
- ▶ Coulomb-WW nehmen mit  $1/r^3$  ab.

## True or false?

- ▶ Zwei entgegengesetzte Ladungen im Abstand  $R$  generieren ein elektrisches Dipolmoment  $\mu$ .
- ▶ Die Polarisierbarkeit eines Moleküls wird durch seine Größe bestimmt.
- ▶ Polarisierbarkeit ist anisotrop.
- ▶ Die Polarisation einer Probe beschreibt das mittlere elektrische Dipolmoment der Probe.
- ▶ Die Debye-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit und der Permittivität einer Probe.
- ▶ Coulomb-WW nehmen mit  $1/r^3$  ab.
- ▶ H-Brücken sind etwa 10x stärker als Dipol-Dipol-WW.

## True or false?

- ▶ Zwei entgegengesetzte Ladungen im Abstand  $R$  generieren ein elektrisches Dipolmoment  $\mu$ .
- ▶ Die Polarisierbarkeit eines Moleküls wird durch seine Größe bestimmt.
- ▶ Polarisierbarkeit ist anisotrop.
- ▶ Die Polarisation einer Probe beschreibt das mittlere elektrische Dipolmoment der Probe.
- ▶ Die Debye-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit und der Permittivität einer Probe.
- ▶ Coulomb-WW nehmen mit  $1/r^3$  ab.
- ▶ H-Brücken sind etwa 10x stärker als Dipol-Dipol-WW.

Flüssigkeiten werden mittels der radialen Verteilungsfunktion beschrieben

## Flüssigkeiten werden mittels der radialen Verteilungsfunktion beschrieben

Intermolekulare anziehende WW verantwortlich für die Entstehung kondensierter Phasen. Kinetische Energie entspricht in etwa der Potentialenergie: mobil bei RT, aber immer noch gebunden.

## Flüssigkeiten werden mittels der radialen Verteilungsfunktion beschrieben

Intermolekulare anziehende WW verantwortlich für die Entstehung kondensierter Phasen. Kinetische Energie entspricht in etwa der Potentialenergie: mobil bei RT, aber immer noch gebunden.



*bulk*, engl. Menge, Masse, Molekülverbund, im Gegensatz zu einzelnen Teilchen oder der Oberfläche.



## Flüssigkeiten werden mittels der radialen Verteilungsfunktion beschrieben

Intermolekulare anziehende WW verantwortlich für die Entstehung kondensierter Phasen. Kinetische Energie entspricht in etwa der Potentialenergie: mobil bei RT, aber immer noch gebunden.



Die radiale Verteilungsfunktion:

- ▶ Die radiale Verteilungsfunktion beschreibt den durchschnittlichen relativen Aufenthaltsort von Teilchen in Flüssigkeiten.

*bulk*, engl. Menge, Masse, Molekülverbund, im Gegensatz zu einzelnen Teilchen oder der Oberfläche.



# Flüssigkeiten werden mittels der radialen Verteilungsfunktion beschrieben

Intermolekulare anziehende WW verantwortlich für die Entstehung kondensierter Phasen. Kinetische Energie entspricht in etwa der Potentialenergie: mobil bei RT, aber immer noch gebunden.



Die radiale Verteilungsfunktion:

- ▶ Die radiale Verteilungsfunktion beschreibt den durchschnittlichen relativen Aufenthaltsort von Teilchen in Flüssigkeiten.
- ▶ Mittels Monte-Carlo- oder Molekular-dynamik-Simulationen können radiale Verteilungsfunktionen berechnet (angenähert) werden.
- ▶ Mit Hilfe der radialen Verteilungsfunktion können thermodynamische Eigenschaften von Flüssigkeiten bestimmt (angenähert) werden.

*bulk*, engl. Menge, Masse, Molekülverbund, im Gegensatz zu einzelnen Teilchen oder der Oberfläche.

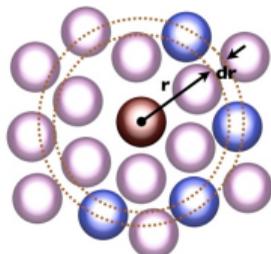
Die radiale Verteilungsfunktion beschreibt den durchschnittlichen relativen Aufenthaltsort von Teilchen in Flüssigkeiten

## Die radiale Verteilungsfunktion beschreibt den durchschnittlichen relativen Aufenthaltsort von Teilchen in Flüssigkeiten

Die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  (*RDF*, engl. *radial distribution function*) beschreibt die Anzahl Moleküle in einer Schale mit der Dicke  $dr$  im Abstand  $r$  von einem Molekül.

## Die radiale Verteilungsfunktion beschreibt den durchschnittlichen relativen Aufenthaltsort von Teilchen in Flüssigkeiten

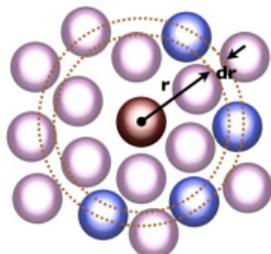
Die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  (*RDF*, engl. *radial distribution function*) beschreibt die Anzahl Moleküle in einer Schale mit der Dicke  $dr$  im Abstand  $r$  von einem Molekül.



[http://matdl.org/matdlwiki/index.php/image:Rdf\\_schematic.jpg](http://matdl.org/matdlwiki/index.php/image:Rdf_schematic.jpg)

# Die radiale Verteilungsfunktion beschreibt den durchschnittlichen relativen Aufenthaltsort von Teilchen in Flüssigkeiten

Die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  (*RDF*, engl. *radial distribution function*) beschreibt die Anzahl Moleküle in einer Schale mit der Dicke  $dr$  im Abstand  $r$  von einem Molekül.

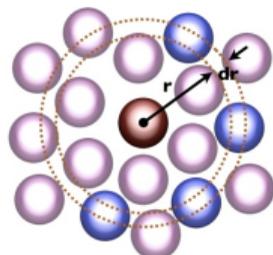


[http://matdl.org/matdlwiki/index.php/Image:Rdf\\_schematic.jpg](http://matdl.org/matdlwiki/index.php/Image:Rdf_schematic.jpg)

- ▶ perfekter Kristall:  $g(r)$  eine Reihe scharfer Banden, Moleküle oder Ionen sitzen an fest definierten Orten bis hin zur Oberfläche des *bulks* (Fernordnung)

## Die radiale Verteilungsfunktion beschreibt den durchschnittlichen relativen Aufenthaltsort von Teilchen in Flüssigkeiten

Die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  (*RDF*, engl. *radial distribution function*) beschreibt die Anzahl Moleküle in einer Schale mit der Dicke  $dr$  im Abstand  $r$  von einem Molekül.

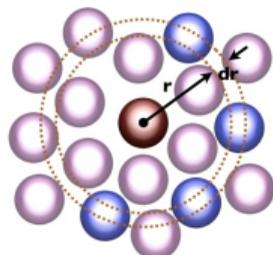


[http://matdl.org/matdlwiki/index.php/image:Rdf\\_schematic.jpg](http://matdl.org/matdlwiki/index.php/image:Rdf_schematic.jpg)

- ▶ perfekter Kristall:  $g(r)$  eine Reihe scharfer Banden, Moleküle oder Ionen sitzen an fest definierten Orten bis hin zur Oberfläche des *bulks* (Fernordnung)
- ▶ Flüssigkeit: nur (ggfs. über)nächste Nachbarn bei  $r_1$  ( $r_2$ ) noch geordnet (Nahordnung)

# Die radiale Verteilungsfunktion beschreibt den durchschnittlichen relativen Aufenthaltsort von Teilchen in Flüssigkeiten

Die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  (*RDF*, engl. *radial distribution function*) beschreibt die Anzahl Moleküle in einer Schale mit der Dicke  $dr$  im Abstand  $r$  von einem Molekül.

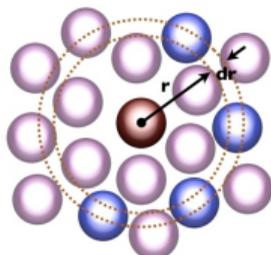


[http://matd.org/matd/wiki/index.php/Image:Rdf\\_schematic.jpg](http://matd.org/matd/wiki/index.php/Image:Rdf_schematic.jpg)

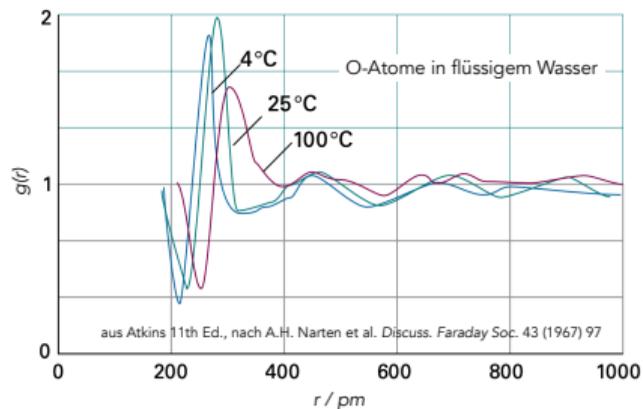
- ▶ perfekter Kristall:  $g(r)$  eine Reihe scharfer Banden, Moleküle oder Ionen sitzen an fest definierten Orten bis hin zur Oberfläche des *bulks* (Fernordnung)
- ▶ Flüssigkeit: nur (ggfs. über)nächste Nachbarn bei  $r_1$  ( $r_2$ ) noch geordnet (Nahordnung)
- ▶ Allgemeiner Ausdruck  $g(r_{12}) = \frac{1}{(N-2)!(N/V)^2 \mathcal{Z}} \int e^{-V_N/kT} d\tau_3 d\tau_4 \dots d\tau_N$  mit  $\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \int e^{-V_N/kT} d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N$

# Die radiale Verteilungsfunktion beschreibt den durchschnittlichen relativen Aufenthaltsort von Teilchen in Flüssigkeiten

Die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  (*RDF*, engl. *radial distribution function*) beschreibt die Anzahl Moleküle in einer Schale mit der Dicke  $dr$  im Abstand  $r$  von einem Molekül.



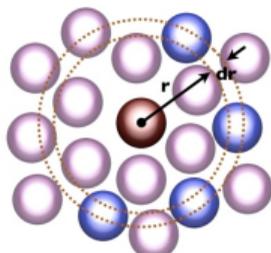
[http://matdl.org/matdlwiki/index.php/Image:Rdf\\_schematic.jpg](http://matdl.org/matdlwiki/index.php/Image:Rdf_schematic.jpg)



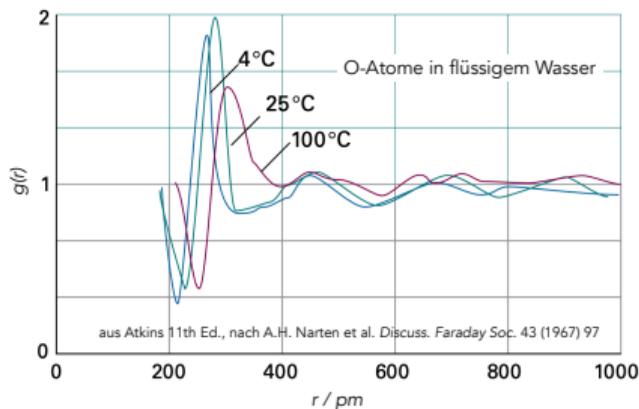
- ▶ perfekter Kristall:  $g(r)$  eine Reihe scharfer Banden, Moleküle oder Ionen sitzen an fest definierten Orten bis hin zur Oberfläche des *bulks* (Fernordnung)
- ▶ Flüssigkeit: nur (ggfs. über)nächste Nachbarn bei  $r_1$  ( $r_2$ ) noch geordnet (Nahordnung)
- ▶ Allgemeiner Ausdruck  $g(r_{12}) = \frac{1}{(N-2)!(N/V)^2 \mathcal{Z}} \int e^{-V_N/kT} d\tau_3 d\tau_4 \dots d\tau_N$  mit  $\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \int e^{-V_N/kT} d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N$

# Die radiale Verteilungsfunktion beschreibt den durchschnittlichen relativen Aufenthaltsort von Teilchen in Flüssigkeiten

Die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  (*RDF*, engl. *radial distribution function*) beschreibt die Anzahl Moleküle in einer Schale mit der Dicke  $dr$  im Abstand  $r$  von einem Molekül.



[http://matdl.org/matdlwiki/index.php/Image:Rdf\\_schematic.jpg](http://matdl.org/matdlwiki/index.php/Image:Rdf_schematic.jpg)



- ▶ perfekter Kristall:  $g(r)$  eine Reihe scharfer Banden, Moleküle oder Ionen sitzen an fest definierten Orten bis hin zur Oberfläche des *bulks* (Fernordnung)
- ▶ Flüssigkeit: nur (ggfs. über)nächste Nachbarn bei  $r_1$  ( $r_2$ ) noch geordnet (Nahordnung)
- ▶ Allgemeiner Ausdruck  $g(r_{12}) = \frac{1}{(N-2)!(N/V)^2 \mathcal{Z}} \int e^{-V_N/kT} d\tau_3 d\tau_4 \dots d\tau_N$  mit  $\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \int e^{-V_N/kT} d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N$

Wie berechnen?

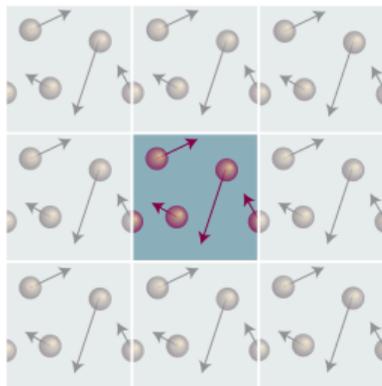
Mittels Monte-Carlo- oder Molekulardynamik-Simulationen können radiale Verteilungsfunktionen berechnet (angenähert) werden

Mittels Monte-Carlo- oder Molekulardynamik-Simulationen können radiale Verteilungsfunktionen berechnet (angenähert) werden

Integrale schwierig zu lösen, numerische Ansätze zur Bestimmung der intermolekularen Potentialenergie  $V_N$  und zur Berechnung von  $g(r)$ .

## Mittels Monte-Carlo- oder Molekulardynamik-Simulationen können radiale Verteilungsfunktionen berechnet (angenähert) werden

Integrale schwierig zu lösen, numerische Ansätze zur Bestimmung der intermolekularen Potentialenergie  $V_N$  und zur Berechnung von  $g(r)$ .

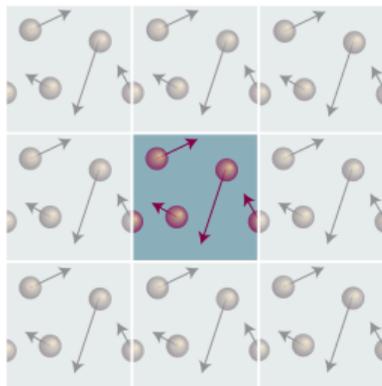


aus Atkins 11th Ed.

2D, ca.  $10^3$  Teilchen/Box,  
periodische Randbed.,  
WW mit Teilchen in Box  
und allen Replika

## Mittels Monte-Carlo- oder Molekulardynamik-Simulationen können radiale Verteilungsfunktionen berechnet (angenähert) werden

Integrale schwierig zu lösen, numerische Ansätze zur Bestimmung der intermolekularen Potentialenergie  $V_N$  und zur Berechnung von  $g(r)$ .



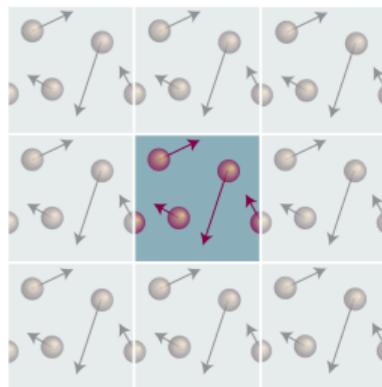
aus Atkins 11th Ed.

- ▶ Monte-Carlo-Methode: wiederholte Zufallsstichproben von Molekülverteilungen, geringere  $V_N$  akzeptiert, höhere  $V_N$  nur akzeptiert, wenn Boltzmann-Term einen beliebig gewählten Wert zwischen 0 und 1 annimmt.

2D, ca.  $10^3$  Teilchen/Box,  
periodische Randbed.,  
WW mit Teilchen in Box  
und allen Replika

# Mittels Monte-Carlo- oder Molekulardynamik-Simulationen können radiale Verteilungsfunktionen berechnet (angenähert) werden

Integrale schwierig zu lösen, numerische Ansätze zur Bestimmung der intermolekularen Potentialenergie  $V_N$  und zur Berechnung von  $g(r)$ .



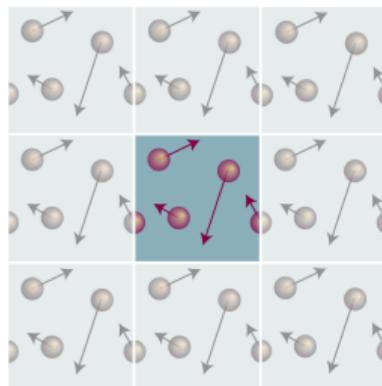
aus Atkins 11th Ed.

- ▶ Monte-Carlo-Methode: wiederholte Zufallsstichproben von Molekülverteilungen, geringere  $V_N$  akzeptiert, höhere  $V_N$  nur akzeptiert, wenn Boltzmann-Term einen beliebig gewählten Wert zwischen 0 und 1 annimmt. D.h. niedrigere Energiezustände sind immer möglich, höhere möglich, aber mit zunehmender Energie immer unwahrscheinlicher.

2D, ca.  $10^3$  Teilchen/Box,  
periodische Randbed.,  
WW mit Teilchen in Box  
und allen Replika

# Mittels Monte-Carlo- oder Molekulardynamik-Simulationen können radiale Verteilungsfunktionen berechnet (angenähert) werden

Integrale schwierig zu lösen, numerische Ansätze zur Bestimmung der intermolekularen Potentialenergie  $V_N$  und zur Berechnung von  $g(r)$ .



aus Atkins 11th Ed.

2D, ca.  $10^3$  Teilchen/Box,  
periodische Randbed.,  
WW mit Teilchen in Box  
und allen Replika

- ▶ Monte-Carlo-Methode: wiederholte Zufallsstichproben von Molekülverteilungen, geringere  $V_N$  akzeptiert, höhere  $V_N$  nur akzeptiert, wenn Boltzmann-Term einen beliebig gewählten Wert zwischen 0 und 1 annimmt. D.h. niedrigere Energiezustände sind immer möglich, höhere möglich, aber mit zunehmender Energie immer unwahrscheinlicher.
- ▶ Molekulardynamik-Methode: intermolekulare Potentiale und Kraftfelder (semiempirisch oder *ab initio*) beeinflussen die Bewegung der Moleküle, snapshots in bestimmten Zeitintervallen aufnehmen, wie sich ein Ensemble räumlich entwickelt

Mit Hilfe der radialen Verteilungsfunktion können thermodynamische Eigenschaften von Flüssigkeiten bestimmt (angenähert) werden

Mit Hilfe der radialen Verteilungsfunktion können thermodynamische Eigenschaften von Flüssigkeiten bestimmt (angenähert) werden

Zustandsgleichung einer (verdünnten) Flüssigkeit

$$p = \frac{nRT}{V} - \frac{2\pi}{3}(N/V)^2 \int_0^\infty v_2(r)g(r)r^2 dr$$
 mit  $v_2(r) = r \frac{dV_2(r)}{dr}$ : Virial-Theorem,  
Zusammenhang zwischen Potentialenergie und durchschnittlicher kinetischer Energie

Mit Hilfe der radialen Verteilungsfunktion können thermodynamische Eigenschaften von Flüssigkeiten bestimmt (angenähert) werden

Zustandsgleichung einer (verdünnten) Flüssigkeit

$$p = \frac{nRT}{V} - \frac{2\pi}{3}(N/V)^2 \int_0^\infty v_2(r)g(r)r^2 dr \text{ mit } v_2(r) = r \frac{dV_2(r)}{dr}: \text{Virial-Theorem,}$$

Zusammenhang zwischen Potentialenergie und durchschnittlicher kinetischer Energie

- ▶ erster Term rechts: kinetischer Druck, Beitrag zum Gesamtdruck des Systems von Molekülen als perfektes Gas

## Mit Hilfe der radialen Verteilungsfunktion können thermodynamische Eigenschaften von Flüssigkeiten bestimmt (angenähert) werden

Zustandsgleichung einer (verdünnten) Flüssigkeit

$$p = \frac{nRT}{V} - \frac{2\pi}{3}(N/V)^2 \int_0^\infty v_2(r)g(r)r^2 dr \text{ mit } v_2(r) = r \frac{dV_2(r)}{dr}: \text{Virial-Theorem,}$$

Zusammenhang zwischen Potentialenergie und durchschnittlicher kinetischer Energie

- ▶ erster Term rechts: kinetischer Druck, Beitrag zum Gesamtdruck des Systems von Molekülen als perfektes Gas
- ▶ zweiter Term: Beitrag der intermolekularen WW zum Druck (innerer Druck);  
–  $r \left( \frac{dV_2}{dr} \right)$  Arbeit die verrichtet werden muss, um zwei Moleküle voneinander auf einen Abstand  $r$  zu trennen

## Mit Hilfe der radialen Verteilungsfunktion können thermodynamische Eigenschaften von Flüssigkeiten bestimmt (angenähert) werden

Zustandsgleichung einer (verdünnten) Flüssigkeit

$$p = \frac{nRT}{V} - \frac{2\pi}{3} (N/V)^2 \int_0^\infty v_2(r) g(r) r^2 dr \quad \text{mit} \quad v_2(r) = r \frac{dV_2(r)}{dr}: \text{Virial-Theorem,}$$

Zusammenhang zwischen Potentialenergie und durchschnittlicher kinetischer Energie

- ▶ erster Term rechts: kinetischer Druck, Beitrag zum Gesamtdruck des Systems von Molekülen als perfektes Gas
- ▶ zweiter Term: Beitrag der intermolekularen WW zum Druck (innerer Druck);  $-r \left( \frac{dV_2}{dr} \right)$  Arbeit die verrichtet werden muss, um zwei Moleküle voneinander auf einen Abstand  $r$  zu trennen
- ▶ Integral  $\cdot (N/V)^2$ : Änderung der inneren Energie des Systems während seiner Ausdehnung  $(\partial U / \partial V)_T$ , d.h. = innerer Druck

## Mit Hilfe der radialen Verteilungsfunktion können thermodynamische Eigenschaften von Flüssigkeiten bestimmt (angenähert) werden

Zustandsgleichung einer (verdünnten) Flüssigkeit

$p = \frac{nRT}{V} - \frac{2\pi}{3} (N/V)^2 \int_0^\infty v_2(r) g(r) r^2 dr$  mit  $v_2(r) = r \frac{dV_2(r)}{dr}$ : Virial-Theorem,  
Zusammenhang zwischen Potentialenergie und durchschnittlicher kinetischer Energie

- ▶ erster Term rechts: kinetischer Druck, Beitrag zum Gesamtdruck des Systems von Molekülen als perfektes Gas
- ▶ zweiter Term: Beitrag der intermolekularen WW zum Druck (innerer Druck);  $-r \left( \frac{dV_2}{dr} \right)$  Arbeit die verrichtet werden muss, um zwei Moleküle voneinander auf einen Abstand  $r$  zu trennen
- ▶ Integral  $\cdot (N/V)^2$ : Änderung der inneren Energie des Systems während seiner Ausdehnung  $(\partial U / \partial V)_T$ , d.h. = innerer Druck
- ▶  $\neq$  hydrostatischer Druck in Säule (Bewegung von Molekül)  $\rho g_{acc} h$  mit  $\rho$ : Dichte,  $g_{acc}$ : Beschleunigung freier Fall,  $h$ : Höhe (unabhängig von Raumrichtung!)

# Gas oder Flüssigkeit? Tröpfchenbildung setzt Adsorption/Nukleation voraus



## Gas oder Flüssigkeit? Tröpfchenbildung setzt Adsorption/Nukleation voraus

Der Dampfdruck  $p$  einer Flüssigkeit erhöht sich durch zusätzlichen Druck  $\Delta p$  nach  $p = p^* e^{V_{m,fl} \Delta p / RT}$  mit  $p^*$ : Dampfdruck ohne zusätzlichen Druck und  $V_{m,fl}$ : molares Volumen der Flüssigkeit.



## Gas oder Flüssigkeit? Tröpfchenbildung setzt Adsorption/Nukleation voraus

Der Dampfdruck  $p$  einer Flüssigkeit erhöht sich durch zusätzlichen Druck  $\Delta p$  nach  $p = p^* e^{V_{m,fl} \Delta p / RT}$  mit  $p^*$ : Dampfdruck ohne zusätzlichen Druck und  $V_{m,fl}$ : molares Volumen der Flüssigkeit.

Wegen der gekrümmten Oberfläche erfährt ein Tropfen einen zusätzlichen Laplace-Druck  $2\gamma/r$  mit  $\gamma$ : Oberflächenspannung und  $r$ : Radius der Oberfläche.



## Gas oder Flüssigkeit? Tröpfchenbildung setzt Adsorption/Nukleation voraus

Der Dampfdruck  $p$  einer Flüssigkeit erhöht sich durch zusätzlichen Druck  $\Delta p$  nach  $p = p^* e^{V_{m,fl} \Delta p / RT}$  mit  $p^*$ : Dampfdruck ohne zusätzlichen Druck und  $V_{m,fl}$ : molares Volumen der Flüssigkeit.

Wegen der gekrümmten Oberfläche erfährt ein Tropfen einen zusätzlichen Laplace-Druck  $2\gamma/r$  mit  $\gamma$ : Oberflächenspannung und  $r$ : Radius der Oberfläche.

Kelvin-Gleichung für den Dampfdruck eines sphärischen Tröpfchens:

$$p = p^* e^{2\gamma V_{m,fl} / rRT}$$


## Gas oder Flüssigkeit? Tröpfchenbildung setzt Adsorption/Nukleation voraus

Der Dampfdruck  $p$  einer Flüssigkeit erhöht sich durch zusätzlichen Druck  $\Delta p$  nach  $p = p^* e^{V_{m,fl} \Delta p / RT}$  mit  $p^*$ : Dampfdruck ohne zusätzlichen Druck und  $V_{m,fl}$ : molares Volumen der Flüssigkeit.

Wegen der gekrümmten Oberfläche erfährt ein Tropfen einen zusätzlichen Laplace-Druck  $2\gamma/r$  mit  $\gamma$ : Oberflächenspannung und  $r$ : Radius der Oberfläche.

Kelvin-Gleichung für den Dampfdruck eines sphärischen Tröpfchens:

$$p = p^* e^{2\gamma V_{m,fl} / rRT}$$

Für Wassertropfen mit  $r = 1 \mu\text{m}$  ist  $p/p^* = 1.001$  bei RT. Sehr kleiner Effekt! Hat aber trotzdem große Konsequenzen!



## Gas oder Flüssigkeit? Tröpfchenbildung setzt Adsorption/Nukleation voraus

Der Dampfdruck  $p$  einer Flüssigkeit erhöht sich durch zusätzlichen Druck  $\Delta p$  nach  $p = p^* e^{V_{m,fl} \Delta p / RT}$  mit  $p^*$ : Dampfdruck ohne zusätzlichen Druck und  $V_{m,fl}$ : molares Volumen der Flüssigkeit.

Wegen der gekrümmten Oberfläche erfährt ein Tropfen einen zusätzlichen Laplace-Druck  $2\gamma/r$  mit  $\gamma$ : Oberflächenspannung und  $r$ : Radius der Oberfläche.

Kelvin-Gleichung für den Dampfdruck eines sphärischen Tröpfchens:

$$p = p^* e^{2\gamma V_{m,fl} / rRT}$$

Für Wassertropfen mit  $r = 1 \mu\text{m}$  ist  $p/p^* = 1.001$  bei RT. Sehr kleiner Effekt! Hat aber trotzdem große Konsequenzen!

Warme, feuchte Luft steigt auf in kühlere Gefilde, wo Flüssigkeit thermodynamisch stabiler ist als Gas, aber wg Kelvin-Gleichung bzw. Laplace-Druck würde Tröpfchen gleich wieder evaporieren. Und ohne Tröpfchen keine *bulk* Flüssigkeit. (Übersättigung)



## Gas oder Flüssigkeit? Tröpfchenbildung setzt Adsorption/Nukleation voraus

Der Dampfdruck  $p$  einer Flüssigkeit erhöht sich durch zusätzlichen Druck  $\Delta p$  nach  $p = p^* e^{V_{m,fl} \Delta p / RT}$  mit  $p^*$ : Dampfdruck ohne zusätzlichen Druck und  $V_{m,fl}$ : molares Volumen der Flüssigkeit.

Wegen der gekrümmten Oberfläche erfährt ein Tropfen einen zusätzlichen Laplace-Druck  $2\gamma/r$  mit  $\gamma$ : Oberflächenspannung und  $r$ : Radius der Oberfläche.

Kelvin-Gleichung für den Dampfdruck eines sphärischen Tröpfchens:

$$p = p^* e^{2\gamma V_{m,fl} / rRT}$$

Für Wassertropfen mit  $r = 1 \mu\text{m}$  ist  $p/p^* = 1.001$  bei RT. Sehr kleiner Effekt! Hat aber trotzdem große Konsequenzen!

Warme, feuchte Luft steigt auf in kühlere Gefilde, wo Flüssigkeit thermodynamisch stabiler ist als Gas, aber wg Kelvin-Gleichung bzw. Laplace-Druck würde Tröpfchen gleich wieder evaporieren. Und ohne Tröpfchen keine *bulk* Flüssigkeit. (Übersättigung)

Aber: Oberfläche (Glas, Staub o.ä.) ermöglicht Adsorption und Nukleation!



True or false?

## True or false?

- ▶ Die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  beschreibt die Position von Molekülen in einer Flüssigkeit.

## True or false?

- ▶ Die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  beschreibt die Position von Molekülen in einer Flüssigkeit.
- ▶ In Flüssigkeiten entspricht die kinetische Energie der Teilchen in etwa ihrer Potentialenergie.

## True or false?

- ▶ Die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  beschreibt die Position von Molekülen in einer Flüssigkeit.
- ▶ In Flüssigkeiten entspricht die kinetische Energie der Teilchen in etwa ihrer Potentialenergie.
- ▶ In einem perfekten Kristall ist  $g(r)$  eine einzelne scharfe Bande, weil die Teilchen an einer fix definierten Position sitzen.

## True or false?

- ▶ Die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  beschreibt die Position von Molekülen in einer Flüssigkeit.
- ▶ In Flüssigkeiten entspricht die kinetische Energie der Teilchen in etwa ihrer Potentialenergie.
- ▶ In einem perfekten Kristall ist  $g(r)$  eine einzelne scharfe Bande, weil die Teilchen an einer fix definierten Position sitzen.
- ▶ Bei 100 °C zeigt  $g(r)$  von Wasser keine Banden.

## True or false?

- ▶ Die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  beschreibt die Position von Molekülen in einer Flüssigkeit.
- ▶ In Flüssigkeiten entspricht die kinetische Energie der Teilchen in etwa ihrer Potentialenergie.
- ▶ In einem perfekten Kristall ist  $g(r)$  eine einzelne scharfe Bande, weil die Teilchen an einer fix definierten Position sitzen.
- ▶ Bei 100 °C zeigt  $g(r)$  von Wasser keine Banden.
- ▶ Die Monte-Carlo-Methode basiert auf dem Vergleich einer sehr hohen Anzahl zufällig gewählter Zustände.

## True or false?

- ▶ Die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  beschreibt die Position von Molekülen in einer Flüssigkeit.
- ▶ In Flüssigkeiten entspricht die kinetische Energie der Teilchen in etwa ihrer Potentialenergie.
- ▶ In einem perfekten Kristall ist  $g(r)$  eine einzelne scharfe Bande, weil die Teilchen an einer fix definierten Position sitzen.
- ▶ Bei 100 °C zeigt  $g(r)$  von Wasser keine Banden.
- ▶ Die Monte-Carlo-Methode basiert auf dem Vergleich einer sehr hohen Anzahl zufällig gewählter Zustände.
- ▶ Die Molekulardynamik-Methode basiert auf Funktionen, die die intermolekularen WW beschreiben und den raumzeitlichen Verlauf von Molekülbewegungen bestimmen.

## True or false?

- ▶ Die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  beschreibt die Position von Molekülen in einer Flüssigkeit.
- ▶ In Flüssigkeiten entspricht die kinetische Energie der Teilchen in etwa ihrer Potentialenergie.
- ▶ In einem perfekten Kristall ist  $g(r)$  eine einzelne scharfe Bande, weil die Teilchen an einer fix definierten Position sitzen.
- ▶ Bei 100 °C zeigt  $g(r)$  von Wasser keine Banden.
- ▶ Die Monte-Carlo-Methode basiert auf dem Vergleich einer sehr hohen Anzahl zufällig gewählter Zustände.
- ▶ Die Molekulardynamik-Methode basiert auf Funktionen, die die intermolekularen WW beschreiben und den raumzeitlichen Verlauf von Molekülbewegungen bestimmen.
- ▶ Der hydrostatische Druck in einer Säule wirkt nur in z-Richtung (Erdsanziehung).

## True or false?

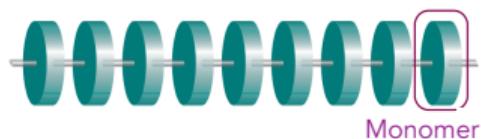
- ▶ Die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  beschreibt die Position von Molekülen in einer Flüssigkeit.
- ▶ In Flüssigkeiten entspricht die kinetische Energie der Teilchen in etwa ihrer Potentialenergie.
- ▶ In einem perfekten Kristall ist  $g(r)$  eine einzelne scharfe Bande, weil die Teilchen an einer fix definierten Position sitzen.
- ▶ Bei 100 °C zeigt  $g(r)$  von Wasser keine Banden.
- ▶ Die Monte-Carlo-Methode basiert auf dem Vergleich einer sehr hohen Anzahl zufällig gewählter Zustände.
- ▶ Die Molekulardynamik-Methode basiert auf Funktionen, die die intermolekularen WW beschreiben und den raumzeitlichen Verlauf von Molekülbewegungen bestimmen.
- ▶ Der hydrostatische Druck in einer Säule wirkt nur in z-Richtung (Erddanziehung).
- ▶ Wenn feuchte, warme Luft in kühlere Gefilde aufsteigt, kondensiert sie zu Tröpfchen.

Makromoleküle finden ihre Struktur durch intramolekulare Bindungen  
aus kleinen Einheiten (Molekülen) zusammengesetzte riesige Moleküle

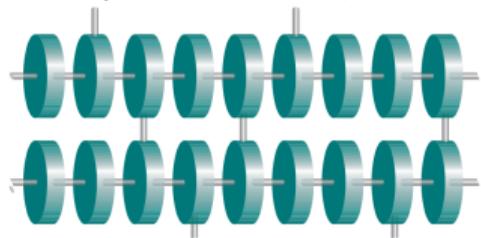
# Makromoleküle finden ihre Struktur durch intramolekulare Bindungen

aus kleinen Einheiten (Molekülen) zusammengesetzte riesige Moleküle

lineares Polymer



querverbundenes Polymer



Copolymer



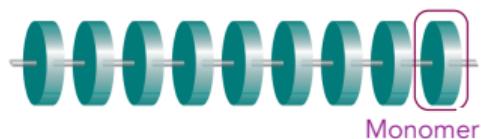
aus Atkins 11th Ed.

z.B. Nylon, Zellulose,  
Proteinenzyme, DNA,...

# Makromoleküle finden ihre Struktur durch intramolekulare Bindungen

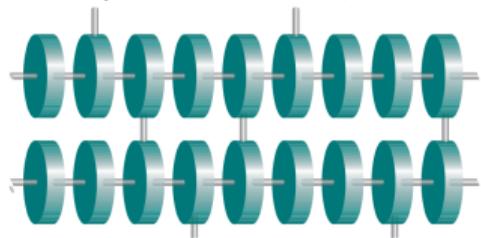
aus kleinen Einheiten (Molekülen) zusammengesetzte riesige Moleküle

lineares Polymer



Makromoleküle werden mittels ihrer Molekülmasse (in Dalton,  $1 \text{ Da} = 1.661 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ) charakterisiert:

querverbundenes Polymer



Copolymer

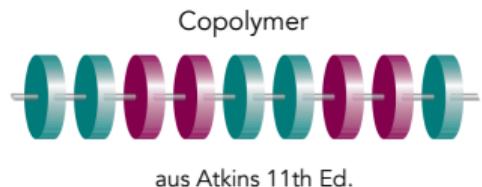
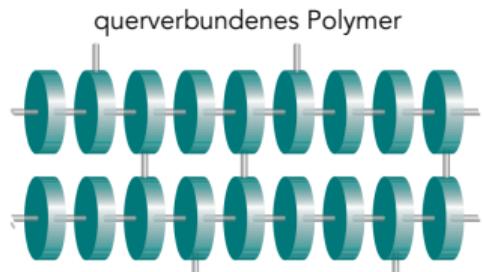
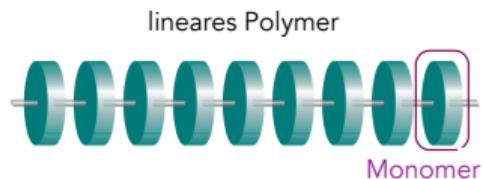


aus Atkins 11th Ed.

z.B. Nylon, Zellulose,  
Proteinenzyme, DNA,...

# Makromoleküle finden ihre Struktur durch intramolekulare Bindungen

aus kleinen Einheiten (Molekülen) zusammengesetzte riesige Moleküle



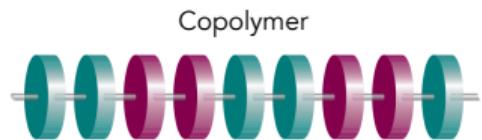
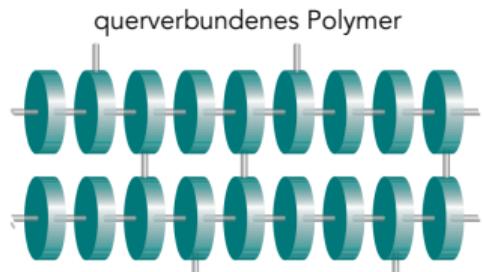
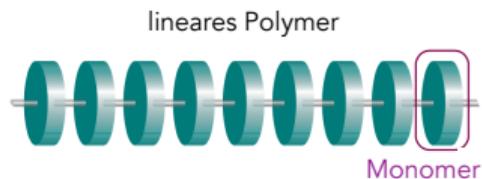
Makromoleküle werden mittels ihrer Molekülmasse (in Dalton,  $1 \text{ Da} = 1.661 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ) charakterisiert:

durchschnittliche Anzahl  $\bar{M}_n$ , molare Masse nach Anzahl Moleküle dieser Masse gewichtet:  $\bar{M}_n = \frac{1}{N_{ges}} \sum_i N_i M_i$  mit  $N_i$  Anzahl Moleküle mit molarer Masse  $M_i$ ,  $N_{ges}$ : Gesamtanzahl Moleküle in Probe; Massenspektrometrie

z.B. Nylon, Zellulose,  
Proteinenzyme, DNA,...

# Makromoleküle finden ihre Struktur durch intramolekulare Bindungen

aus kleinen Einheiten (Molekülen) zusammengesetzte riesige Moleküle



aus Atkins 11th Ed.

Makromoleküle werden mittels ihrer Molekülmasse (in Dalton,  $1 \text{ Da} = 1.661 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ) charakterisiert:

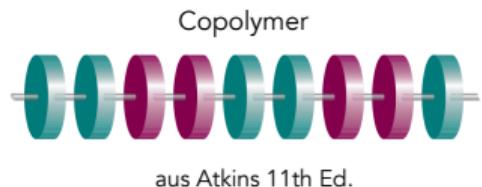
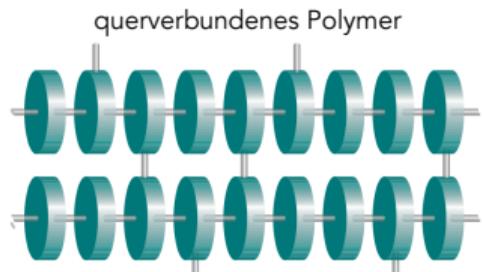
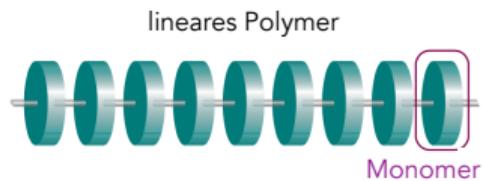
durchschnittliche Anzahl  $\bar{M}_n$ , molare Masse nach Anzahl Moleküle dieser Masse gewichtet:  $\bar{M}_n = \frac{1}{N_{\text{ges}}} \sum_i N_i M_i$  mit  $N_i$  Anzahl Moleküle mit molarer Masse  $M_i$ ,  $N_{\text{ges}}$ : Gesamtanzahl Moleküle in Probe; Massenspektrometrie

durchschnittliches Gewicht  $\bar{M}_G$ , molare Masse nach Gesamtmasse der Probe gewichtet:  $\bar{M}_G = \frac{1}{m_{\text{ges}}} \sum_i m_i M_i$  mit  $m_i$  Gesamtmasse der Moleküle mit Masse  $M_i$ ,  $m_{\text{ges}}$ : Gesamtmasse der Probe; Lichtstreuung, Zentrifuge

z.B. Nylon, Zellulose,  
Proteinenzyme, DNA,...

# Makromoleküle finden ihre Struktur durch intramolekulare Bindungen

aus kleinen Einheiten (Molekülen) zusammengesetzte riesige Moleküle



z.B. Nylon, Zellulose,  
Proteinenzyme, DNA,...

Makromoleküle werden mittels ihrer Molekülmasse (in Dalton,  $1 \text{ Da} = 1.661 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ) charakterisiert:

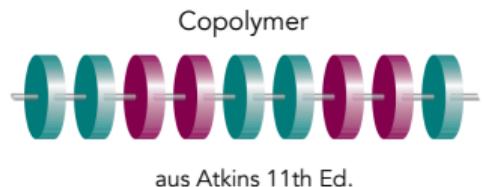
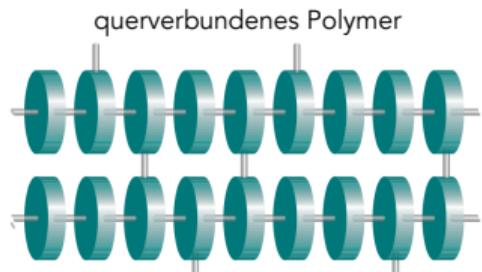
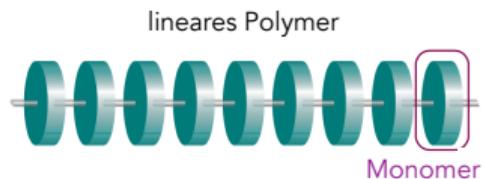
durchschnittliche Anzahl  $\bar{M}_n$ , molare Masse nach Anzahl Moleküle dieser Masse gewichtet:  $\bar{M}_n = \frac{1}{N_{\text{ges}}} \sum_i N_i M_i$  mit  $N_i$  Anzahl Moleküle mit molarer Masse  $M_i$ ,  $N_{\text{ges}}$ : Gesamtanzahl Moleküle in Probe; Massenspektrometrie

durchschnittliches Gewicht  $\bar{M}_G$ , molare Masse nach Gesamtmasse der Probe gewichtet:  $\bar{M}_G = \frac{1}{m_{\text{ges}}} \sum_i m_i M_i$  mit  $m_i$  Gesamtmasse der Moleküle mit Masse  $M_i$ ,  $m_{\text{ges}}$ : Gesamtmasse der Probe; Lichtstreuung, Zentrifuge

$\bar{M}_G / \bar{M}_n = \mathfrak{D}$  Dispersität

# Makromoleküle finden ihre Struktur durch intramolekulare Bindungen

aus kleinen Einheiten (Molekülen) zusammengesetzte riesige Moleküle



z.B. Nylon, Zellulose,  
Proteinenzyme, DNA,...

Makromoleküle werden mittels ihrer Molekülmasse (in Dalton,  $1 \text{ Da} = 1.661 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ) charakterisiert:

durchschnittliche Anzahl  $\bar{M}_n$ , molare Masse nach Anzahl Moleküle dieser Masse gewichtet:  $\bar{M}_n = \frac{1}{N_{ges}} \sum_i N_i M_i$  mit  $N_i$  Anzahl Moleküle mit molarer Masse  $M_i$ ,  $N_{ges}$ : Gesamtanzahl Moleküle in Probe; Massenspektrometrie

durchschnittliches Gewicht  $\bar{M}_G$ , molare Masse nach Gesamtmasse der Probe gewichtet:  $\bar{M}_G = \frac{1}{m_{ges}} \sum_i m_i M_i$  mit  $m_i$  Gesamtmasse der Moleküle mit Masse  $M_i$ ,  $m_{ges}$ : Gesamtmasse der Probe; Lichtstreuung, Zentrifuge

$\bar{M}_G / \bar{M}_n = \mathfrak{D}$  Dispersität

monodispers:  $\mathfrak{D} \leq 1.1$ ; kann hohe Werte annehmen (30+)

Man unterscheidet vier Strukturarten bei Makromolekülen

## Man unterscheidet vier Strukturarten bei Makromolekülen

- ▶ Primärstruktur: Anordnung von Molekülen (Monomere)

## Man unterscheidet vier Strukturarten bei Makromolekülen

- ▶ Primärstruktur: Anordnung von Molekülen (Monomere)
- ▶ Konformation: relative räumliche Anordnung von Monomerketten (Rotation)

# Man unterscheidet vier Strukturarten bei Makromolekülen

- ▶ Primärstruktur: Anordnung von Molekülen (Monomere)
- ▶ Konformation: relative räumliche Anordnung von Monomerketten (Rotation)

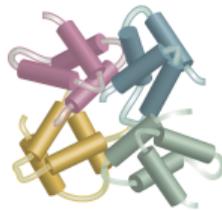


# Man unterscheidet vier Strukturarten bei Makromolekülen

- ▶ Primärstruktur: Anordnung von Molekülen (Monomere)
- ▶ Konformation: relative räumliche Anordnung von Monomerketten (Rotation)



- ▶ Sekundärstruktur: *random coil* (ohne Sekundärstruktur), Helix, Faltblatt, Schleife (H-Brücken)



aus Atkins 11th Ed.

# Man unterscheidet vier Strukturarten bei Makromolekülen

- ▶ Primärstruktur: Anordnung von Molekülen (Monomere)
- ▶ Konformation: relative räumliche Anordnung von Monomerketten (Rotation)



- ▶ Sekundärstruktur: *random coil* (ohne Sekundärstruktur), Helix, Faltblatt, Schleife (H-Brücken)



- ▶ Tertiärstruktur: Anordnung von Sekundärstrukturen



aus Atkins 11th Ed.

# Man unterscheidet vier Strukturarten bei Makromolekülen

- ▶ Primärstruktur: Anordnung von Molekülen (Monomere)
- ▶ Konformation: relative räumliche Anordnung von Monomerketten (Rotation)



aus Atkins 11th Ed.

- ▶ Sekundärstruktur: *random coil* (ohne Sekundärstruktur), Helix, Faltblatt, Schleife (H-Brücken)
- ▶ Tertiärstruktur: Anordnung von Sekundärstrukturen
- ▶ Quartärstruktur: Anordnung mehrerer Makromoleküle zueinander

True or false?

True or false?

- ▶ Polymere bestehen aus identischen, kovalent gebundenen Monomeren.

## True or false?

- ▶ Polymere bestehen aus identischen, kovalent gebundenen Monomeren.
- ▶ Polymere werden mittels ihres Molargewichts charakterisiert.

## True or false?

- ▶ Polymere bestehen aus identischen, kovalent gebundenen Monomeren.
- ▶ Polymere werden mittels ihres Molargewichts charakterisiert.
- ▶ Das Verhältnis  $\bar{M}_G/\bar{M}_n$  gibt die Dispersität der Probe an.

## True or false?

- ▶ Polymere bestehen aus identischen, kovalent gebundenen Monomeren.
- ▶ Polymere werden mittels ihres Molargewichts charakterisiert.
- ▶ Das Verhältnis  $\bar{M}_G/\bar{M}_n$  gibt die Dispersität der Probe an.
- ▶ Die Dispersität ist ein Maß für die Homogenität der Probe.

## True or false?

- ▶ Polymere bestehen aus identischen, kovalent gebundenen Monomeren.
- ▶ Polymere werden mittels ihres Molargewichts charakterisiert.
- ▶ Das Verhältnis  $\bar{M}_G/\bar{M}_n$  gibt die Dispersität der Probe an.
- ▶ Die Dispersität ist ein Maß für die Homogenität der Probe.
- ▶ Die Primärstruktur von Makromolekülen beschreibt die Anordnung der Monomere.

## True or false?

- ▶ Polymere bestehen aus identischen, kovalent gebundenen Monomeren.
- ▶ Polymere werden mittels ihres Molargewichts charakterisiert.
- ▶ Das Verhältnis  $\bar{M}_G/\bar{M}_n$  gibt die Dispersität der Probe an.
- ▶ Die Dispersität ist ein Maß für die Homogenität der Probe.
- ▶ Die Primärstruktur von Makromolekülen beschreibt die Anordnung der Monomere.
- ▶ *Random coils* besitzen keine Tertiärstruktur.

Eine stabile Dispersion kleiner Teilchen in einer anderen Phase heißt Kolloid

≠ Lösung, molekular-disperses System; ≠ Suspension

Eine stabile Dispersion kleiner Teilchen in einer anderen Phase heißt Kolloid

≠ Lösung, molekular-disperses System; ≠ Suspension



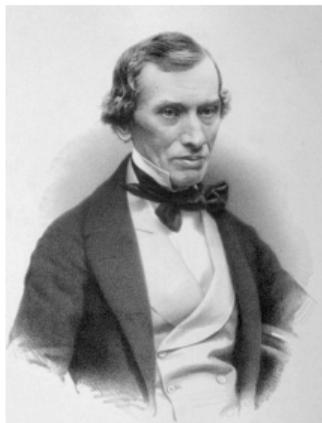
[https://de.wikipedia.org/wiki/Thomas\\_Graham\\_\(Chemiker\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Thomas_Graham_(Chemiker))

Exp.: Diffusion durch Membran

1861 *colloid*, abgeleitet aus dem griechischen Wort für Leim

# Eine stabile Dispersion kleiner Teilchen in einer anderen Phase heißt Kolloid

≠ Lösung, molekular-disperses System; ≠ Suspension



[https://de.wikipedia.org/wiki/Thomas\\_Graham\\_\(Chemiker\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Thomas_Graham_(Chemiker))

Disperse Phase und Dispersionsmedium können in einem der drei Aggregatzustände vorliegen.

Exp.: Diffusion durch Membran

1861 *colloid*, abgeleitet aus dem griechischen Wort für Leim

# Eine stabile Dispersion kleiner Teilchen in einer anderen Phase heißt Kolloid

≠ Lösung, molekular-disperses System; ≠ Suspension



[https://de.wikipedia.org/wiki/Thomas\\_Graham\\_\(Chemiker\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Thomas_Graham_(Chemiker))

Disperse Phase und Dispersionsmedium können in einem der drei Aggregatzustände vorliegen.

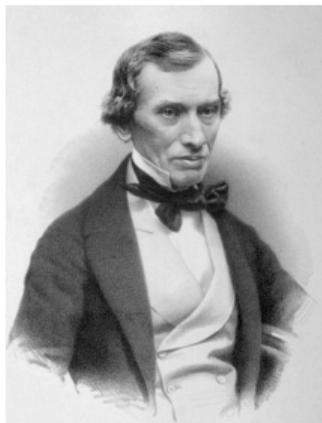
- ▶ Festkörper in Flüssigkeit: Sol, kolloidale Suspension

Exp.: Diffusion durch Membran

1861 *colloid*, abgeleitet aus dem griechischen Wort für Leim

# Eine stabile Dispersion kleiner Teilchen in einer anderen Phase heißt Kolloid

≠ Lösung, molekular-disperses System; ≠ Suspension



[https://de.wikipedia.org/wiki/Thomas\\_Graham\\_\(Chemiker\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Thomas_Graham_(Chemiker))

Disperse Phase und Dispersionsmedium können in einem der drei Aggregatzustände vorliegen.

- ▶ Festkörper in Flüssigkeit: Sol, kolloidale Suspension
- ▶ Makromoleküle in Flüssigkeit: Gel

Exp.: Diffusion durch Membran

1861 *colloid*, abgeleitet aus dem griechischen Wort für Leim

# Eine stabile Dispersion kleiner Teilchen in einer anderen Phase heißt Kolloid

≠ Lösung, molekular-disperses System; ≠ Suspension



[https://de.wikipedia.org/wiki/Thomas\\_Graham\\_\(Chemiker\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Thomas_Graham_(Chemiker))

Disperse Phase und Dispersionsmedium können in einem der drei Aggregatzustände vorliegen.

- ▶ Festkörper in Flüssigkeit: Sol, kolloidale Suspension
- ▶ Makromoleküle in Flüssigkeit: Gel
- ▶ Flüssigkeit oder Feststoff in Gas: Aerosol

Exp.: Diffusion durch Membran

1861 *colloid*, abgeleitet aus dem griechischen Wort für Leim

# Eine stabile Dispersion kleiner Teilchen in einer anderen Phase heißt Kolloid

≠ Lösung, molekular-disperses System; ≠ Suspension



[https://de.wikipedia.org/wiki/Thomas\\_Graham\\_\(Chemiker\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Thomas_Graham_(Chemiker))

Disperse Phase und Dispersionsmedium können in einem der drei Aggregatzustände vorliegen.

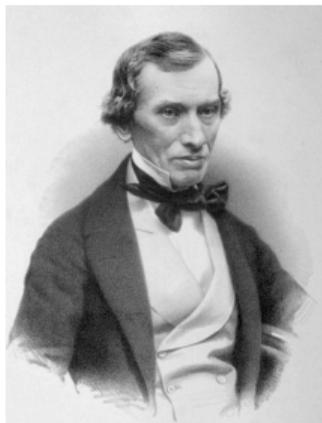
- ▶ Festkörper in Flüssigkeit: Sol, kolloidale Suspension
- ▶ Makromoleküle in Flüssigkeit: Gel
- ▶ Flüssigkeit oder Feststoff in Gas: Aerosol
- ▶ Flüssigkeit in Flüssigkeit: (Mikro)Emulsion

Exp.: Diffusion durch Membran

1861 *colloid*, abgeleitet aus dem griechischen Wort für Leim

# Eine stabile Dispersion kleiner Teilchen in einer anderen Phase heißt Kolloid

≠ Lösung, molekular-disperses System; ≠ Suspension



[https://de.wikipedia.org/wiki/Thomas\\_Graham\\_\(Chemiker\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Thomas_Graham_(Chemiker))

Disperse Phase und Dispersionsmedium können in einem der drei Aggregatzustände vorliegen.

- ▶ Festkörper in Flüssigkeit: Sol, kolloidale Suspension
- ▶ Makromoleküle in Flüssigkeit: Gel
- ▶ Flüssigkeit oder Feststoff in Gas: Aerosol
- ▶ Flüssigkeit in Flüssigkeit: (Mikro)Emulsion
- ▶ Gas in Flüssigkeit: (Mikro)Schaum

Exp.: Diffusion durch Membran

1861 *colloid*, abgeleitet aus dem griechischen Wort für Leim

# Eine stabile Dispersion kleiner Teilchen in einer anderen Phase heißt Kolloid

≠ Lösung, molekular-disperses System; ≠ Suspension



[https://de.wikipedia.org/wiki/Thomas\\_Graham\\_\(Chemiker\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Thomas_Graham_(Chemiker))

Exp.: Diffusion durch Membran

1861 *colloid*, abgeleitet aus dem griechischen Wort für Leim

Disperse Phase und Dispersionsmedium können in einem der drei Aggregatzustände vorliegen.

- ▶ Festkörper in Flüssigkeit: Sol, kolloidale Suspension
- ▶ Makromoleküle in Flüssigkeit: Gel
- ▶ Flüssigkeit oder Feststoff in Gas: Aerosol
- ▶ Flüssigkeit in Flüssigkeit: (Mikro)Emulsion
- ▶ Gas in Flüssigkeit: (Mikro)Schaum
- ▶ x in Feststoff: Festsuspension, -emulsion, -schaum

Kolloide sind thermodynamisch instabil in Bezug auf ihre *bulk* Phase

## Kolloide sind thermodynamisch instabil in Bezug auf ihre *bulk* Phase

Helmholtz-Energie  $A$  ändert sich bei konstantem Druck und Temperatur mit der Größe der Oberfläche ( $\sigma$ ) um  $dA = \gamma d\sigma$  mit  $\gamma$ : Oberflächenspannung. Für  $d\sigma < 0$  ist  $dA < 0$ , d.h. die Oberfläche wird spontan kleiner, Kolloide müssten kollabieren.

## Kolloide sind thermodynamisch instabil in Bezug auf ihre *bulk* Phase

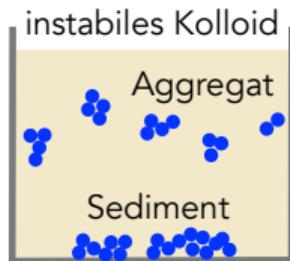
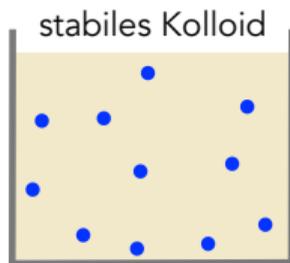
Helmholtz-Energie  $A$  ändert sich bei konstantem Druck und Temperatur mit der Größe der Oberfläche ( $\sigma$ ) um  $dA = \gamma d\sigma$  mit  $\gamma$ : Oberflächenspannung. Für  $d\sigma < 0$  ist  $dA < 0$ , d.h. die Oberfläche wird spontan kleiner, Kolloide müssten kollabieren.

van der Waals Anziehung vs elektrostatische Abstoßung (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek: DLVO-Theorie); Kolloid stabil, wenn attraktive WW  $< kT$  (ca. 24 meV)

## Kolloide sind thermodynamisch instabil in Bezug auf ihre *bulk* Phase

Helmholtz-Energie  $A$  ändert sich bei konstantem Druck und Temperatur mit der Größe der Oberfläche ( $\sigma$ ) um  $dA = \gamma d\sigma$  mit  $\gamma$ : Oberflächenspannung. Für  $d\sigma < 0$  ist  $dA < 0$ , d.h. die Oberfläche wird spontan kleiner, Kolloide müssten kollabieren.

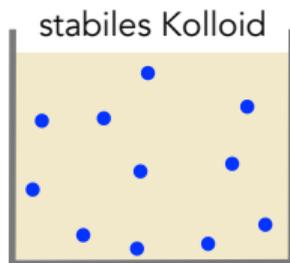
van der Waals Anziehung vs elektrostatische Abstoßung (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek: DLVO-Theorie); Kolloid stabil, wenn attraktive WW  $< kT$  (ca. 24 meV)



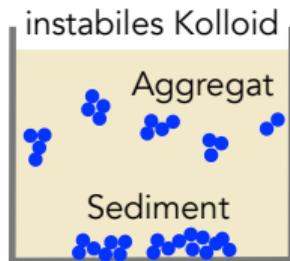
## Kolloide sind thermodynamisch instabil in Bezug auf ihre *bulk* Phase

Helmholtz-Energie  $A$  ändert sich bei konstantem Druck und Temperatur mit der Größe der Oberfläche ( $\sigma$ ) um  $dA = \gamma d\sigma$  mit  $\gamma$ : Oberflächenspannung. Für  $d\sigma < 0$  ist  $dA < 0$ , d.h. die Oberfläche wird spontan kleiner, Kolloide müssten kollabieren.

van der Waals Anziehung vs elektrostatische Abstoßung (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek: DLVO-Theorie); Kolloid stabil, wenn attraktive WW  $< kT$  (ca. 24 meV)



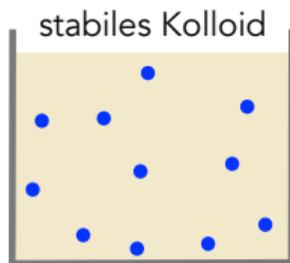
► elektrostatische Stabilisierung



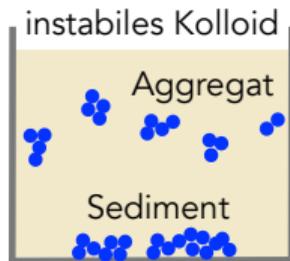
## Kolloide sind thermodynamisch instabil in Bezug auf ihre *bulk* Phase

Helmholtz-Energie  $A$  ändert sich bei konstantem Druck und Temperatur mit der Größe der Oberfläche ( $\sigma$ ) um  $dA = \gamma d\sigma$  mit  $\gamma$ : Oberflächenspannung. Für  $d\sigma < 0$  ist  $dA < 0$ , d.h. die Oberfläche wird spontan kleiner, Kolloide müssten kollabieren.

van der Waals Anziehung vs elektrostatische Abstoßung (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek: DLVO-Theorie); Kolloid stabil, wenn attraktive WW  $< kT$  (ca. 24 meV)



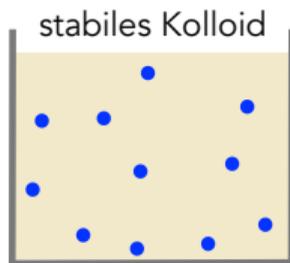
- ▶ elektrostatische Stabilisierung
  - ▶ Partikeloberfläche geladen, zieht Ionen an (Schutzhülle), elektrostatische Abstoßung der Ionenhüllen



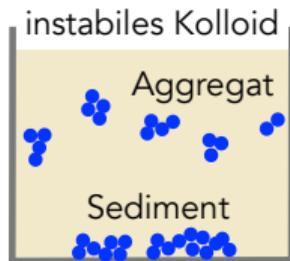
## Kolloide sind thermodynamisch instabil in Bezug auf ihre *bulk* Phase

Helmholtz-Energie  $A$  ändert sich bei konstantem Druck und Temperatur mit der Größe der Oberfläche ( $\sigma$ ) um  $dA = \gamma d\sigma$  mit  $\gamma$ : Oberflächenspannung. Für  $d\sigma < 0$  ist  $dA < 0$ , d.h. die Oberfläche wird spontan kleiner, Kolloide müssten kollabieren.

van der Waals Anziehung vs elektrostatische Abstoßung (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek: DLVO-Theorie); Kolloid stabil, wenn attraktive WW  $< kT$  (ca. 24 meV)



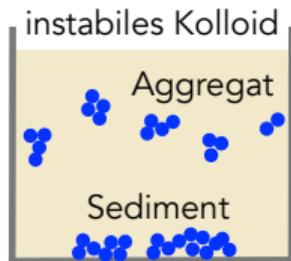
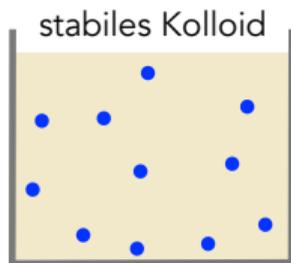
- ▶ elektrostatische Stabilisierung
  - ▶ Partikeloberfläche geladen, zieht Ionen an (Schutzhülle), elektrostatische Abstoßung der Ionenhüllen
- ▶ sterische Stabilisierung



## Kolloide sind thermodynamisch instabil in Bezug auf ihre *bulk* Phase

Helmholtz-Energie  $A$  ändert sich bei konstantem Druck und Temperatur mit der Größe der Oberfläche ( $\sigma$ ) um  $dA = \gamma d\sigma$  mit  $\gamma$ : Oberflächenspannung. Für  $d\sigma < 0$  ist  $dA < 0$ , d.h. die Oberfläche wird spontan kleiner, Kolloide müssten kollabieren.

van der Waals Anziehung vs elektrostatische Abstoßung (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek: DLVO-Theorie); Kolloid stabil, wenn attraktive WW  $< kT$  (ca. 24 meV)

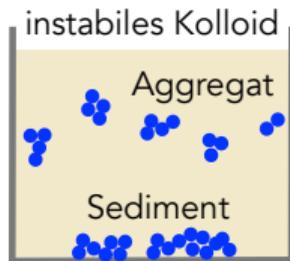
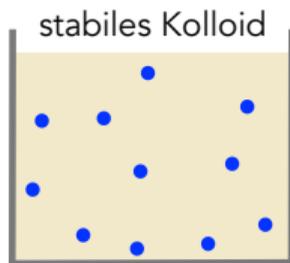


- ▶ elektrostatische Stabilisierung
  - ▶ Partikeloberfläche geladen, zieht Ionen an (Schutzhülle), elektrostatische Abstoßung der Ionenhüllen
- ▶ sterische Stabilisierung
  - ▶ Polymer oder *surfactant* (Tensid, Benetzungsmittel) adsorbiert auf Partikeloberfläche, in Dispersionsmedium lösliche Endgruppen, Partikelabstand zu groß für (starke) attraktive WW

## Kolloide sind thermodynamisch instabil in Bezug auf ihre *bulk* Phase

Helmholtz-Energie  $A$  ändert sich bei konstantem Druck und Temperatur mit der Größe der Oberfläche ( $\sigma$ ) um  $dA = \gamma d\sigma$  mit  $\gamma$ : Oberflächenspannung. Für  $d\sigma < 0$  ist  $dA < 0$ , d.h. die Oberfläche wird spontan kleiner, Kolloide müssten kollabieren.

van der Waals Anziehung vs elektrostatische Abstoßung (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek: DLVO-Theorie); Kolloid stabil, wenn attraktive WW  $< kT$  (ca. 24 meV)

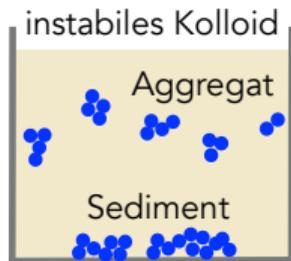
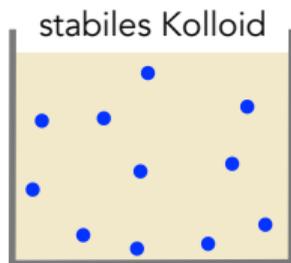


- ▶ elektrostatische Stabilisierung
  - ▶ Partikeloberfläche geladen, zieht Ionen an (Schutzhülle), elektrostatische Abstoßung der Ionenhüllen
- ▶ sterische Stabilisierung
  - ▶ Polymer oder *surfactant* (Tensid, Benetzungsmittel) adsorbiert auf Partikeloberfläche, in Dispersionsmedium lösliche Endgruppen, Partikelabstand zu groß für (starke) attraktive WW
- ▶ Gel-Netzwerk-Stabilisierung

## Kolloide sind thermodynamisch instabil in Bezug auf ihre *bulk* Phase

Helmholtz-Energie  $A$  ändert sich bei konstantem Druck und Temperatur mit der Größe der Oberfläche ( $\sigma$ ) um  $dA = \gamma d\sigma$  mit  $\gamma$ : Oberflächenspannung. Für  $d\sigma < 0$  ist  $dA < 0$ , d.h. die Oberfläche wird spontan kleiner, Kolloide müssten kollabieren.

van der Waals Anziehung vs elektrostatische Abstoßung (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek: DLVO-Theorie); Kolloid stabil, wenn attraktive WW  $< kT$  (ca. 24 meV)



- ▶ elektrostatische Stabilisierung
  - ▶ Partikeloberfläche geladen, zieht Ionen an (Schutzhülle), elektrostatische Abstoßung der Ionenhüllen
- ▶ sterische Stabilisierung
  - ▶ Polymer oder *surfactant* (Tensid, Benetzungsmittel) adsorbiert auf Partikeloberfläche, in Dispersionsmedium lösliche Endgruppen, Partikelabstand zu groß für (starke) attraktive WW
- ▶ Gel-Netzwerk-Stabilisierung
  - ▶ Partikel in Polymermatrix einbetten, verringerte Partikelmobilität

# Beispiele für Kolloide



A Wackelpudding

B Rauch

C Butter

D Mayonnaise

E Nebel

F Marshmallows

G Schlagsahne

[https://chem.libretexts.org/Courses/University\\_of\\_Kentucky/](https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Kentucky/)

# Beispiele für Kolloide



A Wackelpudding

Gel

B Rauch

C Butter

D Mayonnaise

E Nebel

F Marshmallows

G Schlagsahne

[https://chem.libretexts.org/Courses/University\\_of\\_Kentucky/](https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Kentucky/)

# Beispiele für Kolloide



A Wackelpudding

Gel

B Rauch

Aerosol

C Butter

D Mayonnaise

E Nebel

F Marshmallows

G Schlagsahne

[https://chem.libretexts.org/Courses/University\\_of\\_Kentucky/](https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Kentucky/)

# Beispiele für Kolloide



- A Wackelpudding  
Gel
- B Rauch  
Aerosol
- C Butter  
Festemulsion
- D Mayonnaise
- E Nebel
- F Marshmallows
- G Schlagsahne

[https://chem.libretexts.org/Courses/University\\_of\\_Kentucky/](https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Kentucky/)

# Beispiele für Kolloide



- A Wackelpudding  
Gel
- B Rauch  
Aerosol
- C Butter  
Festemulsion
- D Mayonnaise  
Emulsion
- E Nebel
- F Marshmallows
- G Schlagsahne

[https://chem.libretexts.org/Courses/University\\_of\\_Kentucky/](https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Kentucky/)

# Beispiele für Kolloide



[https://chem.libretexts.org/Courses/University\\_of\\_Kentucky/](https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Kentucky/)

- A Wackelpudding  
Gel
- B Rauch  
Aerosol
- C Butter  
Festemulsion
- D Mayonnaise  
Emulsion
- E Nebel  
Aerosol
- F Marshmallows
- G Schlagsahne

# Beispiele für Kolloide



- A Wackelpudding  
Gel
- B Rauch  
Aerosol
- C Butter  
Festemulsion
- D Mayonnaise  
Emulsion
- E Nebel  
Aerosol
- F Marshmallows  
Festschaum
- G Schlagsahne

[https://chem.libretexts.org/Courses/University\\_of\\_Kentucky/](https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Kentucky/)

# Beispiele für Kolloide



- A Wackelpudding  
Gel
- B Rauch  
Aerosol
- C Butter  
Festemulsion
- D Mayonnaise  
Emulsion
- E Nebel  
Aerosol
- F Marshmallows  
Festschaum
- G Schlagsahne  
Schaum

[https://chem.libretexts.org/Courses/University\\_of\\_Kentucky/](https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Kentucky/)

Surfactant-Moleküle können in Lösung spontan Mizellen formen

Lateinisch *mica*: Klümpchen, Krümel

## Surfactant-Moleküle können in Lösung spontan Mizellen formen

Lateinisch *mica*: Klümpchen, Krümel

Surfactant-Moleküle besitzen einen hydrophoben und einen hydrophilen Teil, sie sind also amphiphil (beides liebend).

## Surfactant-Moleküle können in Lösung spontan Mizellen formen

Lateinisch *mica*: Klümpchen, Krümel

Surfactant-Moleküle besitzen einen hydrophoben und einen hydrophilen Teil, sie sind also amphiphil (beides liebend).

Ab einer kritischen Konzentration lagern sie sich in wässriger Lösung zu kugelförmigen Aggregaten zusammen (hydrophil außen, hydrophob innen): Mizellen. Molare Leitfähigkeit der Lösung nimmt rapide ab.

# Surfactant-Moleküle können in Lösung spontan Mizellen formen

Lateinisch *mica*: Klümpchen, Krümel

Surfactant-Moleküle besitzen einen hydrophoben und einen hydrophilen Teil, sie sind also amphiphil (beides liebend).

Ab einer kritischen Konzentration lagern sie sich in wässriger Lösung zu kugelförmigen Aggregaten zusammen (hydrophil außen, hydrophob innen): Mizellen. Molare Leitfähigkeit der Lösung nimmt rapide ab.

Entropie-Effekt: mehr freie Wassermoleküle, wenn Surfactant-Moleküle aggregieren.

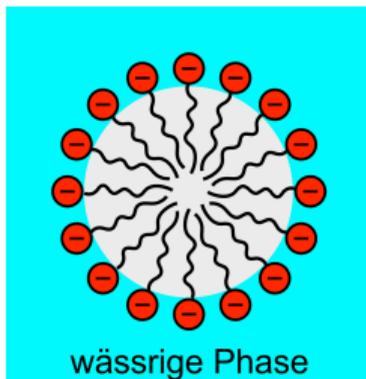
# Surfactant-Moleküle können in Lösung spontan Mizellen formen

Lateinisch *mica*: Klümpchen, Krümel

Surfactant-Moleküle besitzen einen hydrophoben und einen hydrophilen Teil, sie sind also amphiphil (beides liebend).

Ab einer kritischen Konzentration lagern sie sich in wässriger Lösung zu kugelförmigen Aggregaten zusammen (hydrophil außen, hydrophob innen): Mizellen. Molare Leitfähigkeit der Lösung nimmt rapide ab.

Entropie-Effekt: mehr freie Wassermoleküle, wenn Surfactant-Moleküle aggregieren.



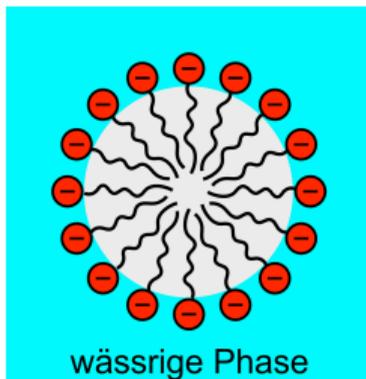
# Surfactant-Moleküle können in Lösung spontan Mizellen formen

Lateinisch *mica*: Klümpchen, Krümel

Surfactant-Moleküle besitzen einen hydrophoben und einen hydrophilen Teil, sie sind also amphiphil (beides liebend).

Ab einer kritischen Konzentration lagern sie sich in wässriger Lösung zu kugelförmigen Aggregaten zusammen (hydrophil außen, hydrophob innen): Mizellen. Molare Leitfähigkeit der Lösung nimmt rapide ab.

Entropie-Effekt: mehr freie Wassermoleküle, wenn Surfactant-Moleküle aggregieren.



Anwendung: im hydrophoben Kern können Stoffe transportiert werden, die nicht in wässriger Phase löslich sind

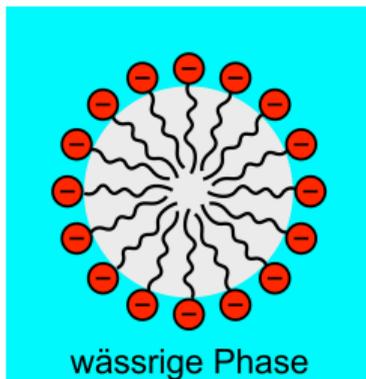
# Surfactant-Moleküle können in Lösung spontan Mizellen formen

Lateinisch *mica*: Klümpchen, Krümel

Surfactant-Moleküle besitzen einen hydrophoben und einen hydrophilen Teil, sie sind also amphiphil (beides liebend).

Ab einer kritischen Konzentration lagern sie sich in wässriger Lösung zu kugelförmigen Aggregaten zusammen (hydrophil außen, hydrophob innen): Mizellen. Molare Leitfähigkeit der Lösung nimmt rapide ab.

Entropie-Effekt: mehr freie Wassermoleküle, wenn Surfactant-Moleküle aggregieren.



Anwendung: im hydrophoben Kern können Stoffe transportiert werden, die nicht in wässriger Phase löslich sind

typische Größe von einigen nm

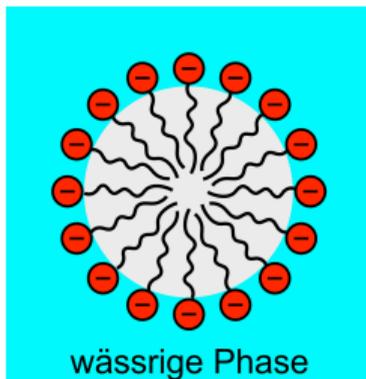
# Surfactant-Moleküle können in Lösung spontan Mizellen formen

Lateinisch *mica*: Klümpchen, Krümel

Surfactant-Moleküle besitzen einen hydrophoben und einen hydrophilen Teil, sie sind also amphiphil (beides liebend).

Ab einer kritischen Konzentration lagern sie sich in wässriger Lösung zu kugelförmigen Aggregaten zusammen (hydrophil außen, hydrophob innen): Mizellen. Molare Leitfähigkeit der Lösung nimmt rapide ab.

Entropie-Effekt: mehr freie Wassermoleküle, wenn Surfactant-Moleküle aggregieren.



Anwendung: im hydrophoben Kern können Stoffe transportiert werden, die nicht in wässriger Phase löslich sind

typische Größe von einigen nm in unpolaren

Lösungsmitteln bilden sich inverse Mizellen (außen hydrophob, innen hydrophil)

True or false?

## True or false?

- ▶ Kleine Partikel, die in einer dispersen Phase gelöst sind, bezeichnet man als Kolloid.

## True or false?

- ▶ Kleine Partikel, die in einer dispersen Phase gelöst sind, bezeichnet man als Kolloid.
- ▶ Je nach Größe der verteilten Teilchen unterscheidet man eine Lösung von einem Kolloid von einer Suspension.

## True or false?

- ▶ Kleine Partikel, die in einer dispersen Phase gelöst sind, bezeichnet man als Kolloid.
- ▶ Je nach Größe der verteilten Teilchen unterscheidet man eine Lösung von einem Kolloid von einer Suspension.
- ▶ Kolloide sind stabil, wenn die attraktiven WW zwischen den Teilchen größer sind als  $kT$ .

## True or false?

- ▶ Kleine Partikel, die in einer dispersen Phase gelöst sind, bezeichnet man als Kolloid.
- ▶ Je nach Größe der verteilten Teilchen unterscheidet man eine Lösung von einem Kolloid von einer Suspension.
- ▶ Kolloide sind stabil, wenn die attraktiven WW zwischen den Teilchen größer sind als  $kT$ .
- ▶ Kolloide können durch ihre Oberflächenladung elektrostatisch stabilisiert werden, weil sie sich gegenseitig abstoßen.

## True or false?

- ▶ Kleine Partikel, die in einer dispersen Phase gelöst sind, bezeichnet man als Kolloid.
- ▶ Je nach Größe der verteilten Teilchen unterscheidet man eine Lösung von einem Kolloid von einer Suspension.
- ▶ Kolloide sind stabil, wenn die attraktiven WW zwischen den Teilchen größer sind als  $kT$ .
- ▶ Kolloide können durch ihre Oberflächenladung elektrostatisch stabilisiert werden, weil sie sich gegenseitig abstoßen.
- ▶ Kolloide können durch Adsorption von Polymeren oder *surfactants* an der Oberfläche stabilisiert werden, weil diese sich miteinander vernetzen und eine stabile Matrix formen.

## True or false?

- ▶ Kleine Partikel, die in einer dispersen Phase gelöst sind, bezeichnet man als Kolloid.
- ▶ Je nach Größe der verteilten Teilchen unterscheidet man eine Lösung von einem Kolloid von einer Suspension.
- ▶ Kolloide sind stabil, wenn die attraktiven WW zwischen den Teilchen größer sind als  $kT$ .
- ▶ Kolloide können durch ihre Oberflächenladung elektrostatisch stabilisiert werden, weil sie sich gegenseitig abstoßen.
- ▶ Kolloide können durch Adsorption von Polymeren oder *surfactants* an der Oberfläche stabilisiert werden, weil diese sich miteinander vernetzen und eine stabile Matrix formen.
- ▶ Mizellen bestehen aus einem hydrophilen Kern und einer hydrophoben Außenhülle.

## True or false?

- ▶ Kleine Partikel, die in einer dispersen Phase gelöst sind, bezeichnet man als Kolloid.
- ▶ Je nach Größe der verteilten Teilchen unterscheidet man eine Lösung von einem Kolloid von einer Suspension.
- ▶ Kolloide sind stabil, wenn die attraktiven WW zwischen den Teilchen größer sind als  $kT$ .
- ▶ Kolloide können durch ihre Oberflächenladung elektrostatisch stabilisiert werden, weil sie sich gegenseitig abstoßen.
- ▶ Kolloide können durch Adsorption von Polymeren oder *surfactants* an der Oberfläche stabilisiert werden, weil diese sich miteinander vernetzen und eine stabile Matrix formen.
- ▶ Mizellen bestehen aus einem hydrophilen Kern und einer hydrophoben Außenhülle.
- ▶ Der Zusammenschluss von Tensiden zu Mizellen erhöht die Entropie des Gesamtsystems.

# Vorschau L9

## Festkörper und Oberflächen

- ▶ Festkörper, Einheitszellen, Kristallstruktur, Millersche Indizes
- ▶ Ionenkristalle, Halbleiter
- ▶ Flüssigkeits-Oberflächen
- ▶ Festkörper-Oberflächen
- ▶ Fest/flüssig-Grenzflächen