

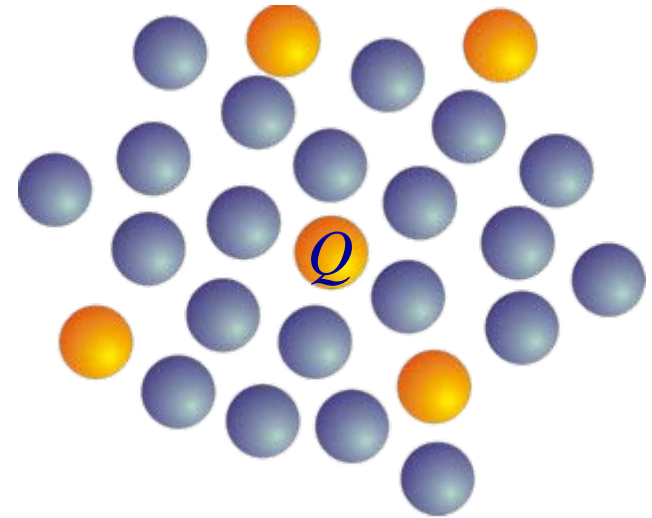
Debye-Hückel-Theorie für Ionen in Lösung

$$\rho = -\frac{2F^2 I}{RT} \phi$$

$$\phi = \frac{B}{r} e^{-\kappa r}$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\epsilon \epsilon_0 RT}}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_j c_{j,0} z_j^2$$



Ladungsneutralität

$$\int dV \rho = 4\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \rho = -\frac{2F^2 I}{RT} B 4\pi \int_0^{\infty} dr r e^{-\kappa r} = -\frac{8\pi F^2 I}{RT} \frac{B}{\kappa^2} = -Q$$



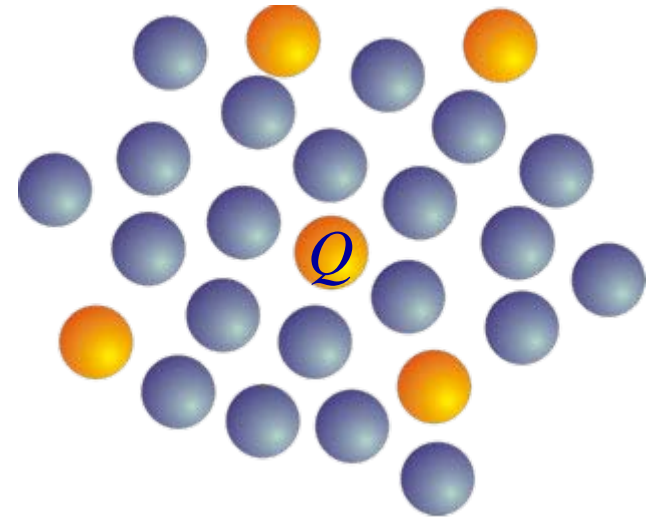
Debye-Hückel-Theorie für Ionen in Lösung

$$\rho = -\frac{2F^2 I}{RT} \phi$$

$$\phi = \frac{Q}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} e^{-\kappa r}$$

$$\kappa = \frac{1}{\lambda_D} = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\epsilon\epsilon_0 RT}}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_j c_{j,0} z_j^2$$



Wechselwirkungsenergie

$$\mathcal{E} = \int dV \rho \phi = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \rho \phi = -\frac{Q^2 \kappa}{4\pi\epsilon\epsilon_0} = -\frac{Q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 \lambda_D}$$

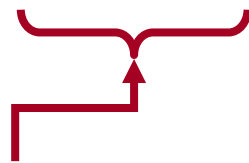


Aktivitätskoeffizient eines Elektrolyten

$$\kappa = \frac{1}{\lambda_D} = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\epsilon \epsilon_0 RT}} \quad I = \frac{1}{2} \sum_j c_{j,0} z_j^2 \quad \epsilon = -\frac{Q^2 \kappa}{4\pi \epsilon \epsilon_0}$$

Bei chemischer Reaktion eines Ions muß zusätzliche Energie $|\epsilon|$ aufgewendet werden zum Aufbrechen der Solvationshülle

$$\frac{k_+ c_A^{v_A} c_B^{v_B}}{k_- c_C^{v_C} c_D^{v_D}} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$



ideale Bedingungen, Reaktionsraten proportional zu Konzentrationen

reale Bedingungen, einschließlich Effekt der Ionensolvatation



Aktivitätskoeffizient eines Elektrolyten

Damit sich linke und rechte Seite der Gleichung auf gleiche Bedingungen beziehen, ziehe von ΔG Solvationsenergien ab

$$\frac{k_+ c_A^{v_A} c_B^{v_B}}{k_- c_C^{v_C} c_D^{v_D}} = \exp\left(-\frac{\Delta G + N_A v_A \mathcal{E}_A + \dots - N_A v_C \mathcal{E}_C - \dots}{RT}\right)$$

$$\frac{k_+ \left(c_A e^{N_A \mathcal{E}_A / RT}\right)^{v_A} \dots}{k_- \left(c_C e^{N_A \mathcal{E}_C / RT}\right)^{v_C} \dots} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

$$a_A = c_A \exp\left(N_A \frac{\mathcal{E}_A}{RT}\right) \rightarrow \ln \gamma_A = N_A \frac{\mathcal{E}_A}{RT} = -\frac{1}{8\pi N_A} \left(\frac{2F^2}{\epsilon \epsilon_0 RT}\right)^{3/2} z_A^2 \sqrt{I}$$

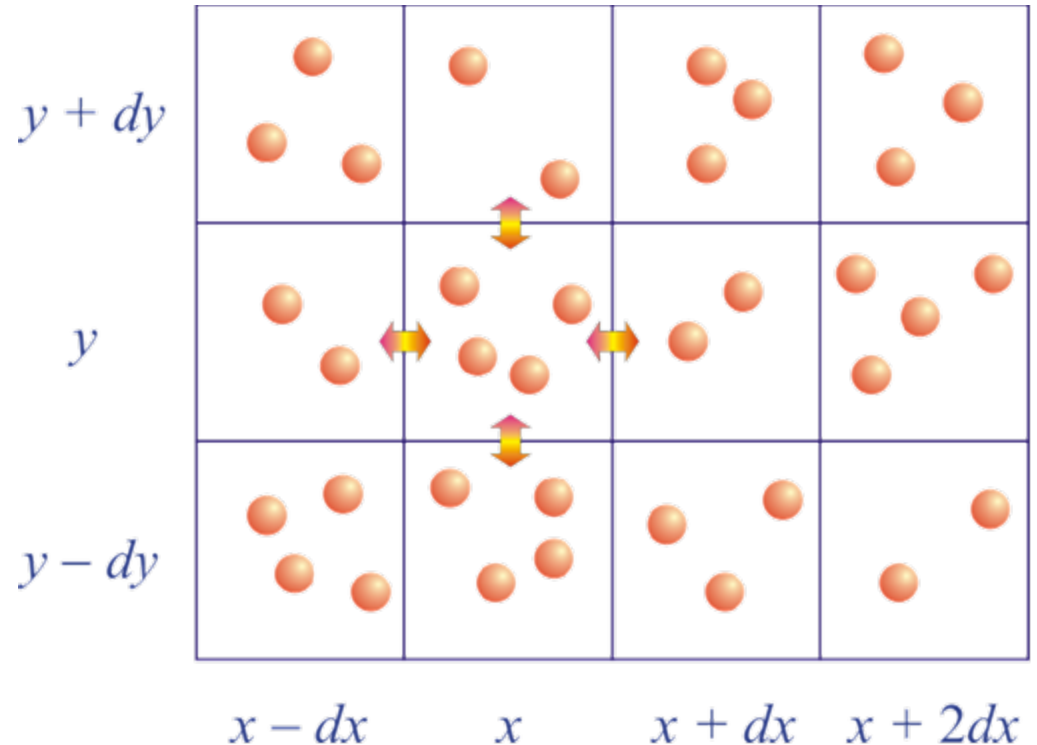


Diffusion

Zufällige thermische
Bewegung von Molekülen

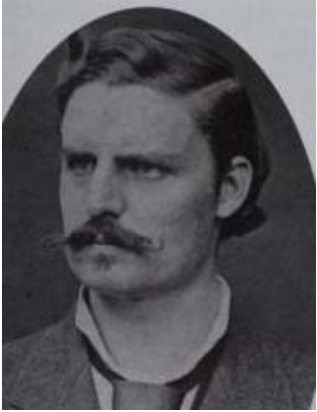
Einteilung des Raumes
in kleine Zellen

Teilchenfluß pro Zeit
durch die Zellengrenzen,
z.B. am rechten Rand
entlang der x -Richtung:



$$j_x \left(x + \frac{dx}{2}, y \right) = D \frac{c(x, y) - c(x + dx, y)}{dx} \approx -D \frac{\partial c}{\partial x} \left(x + \frac{dx}{2}, y \right)$$





Ficksches Gesetz

Adolf Fick
1829 – 1901

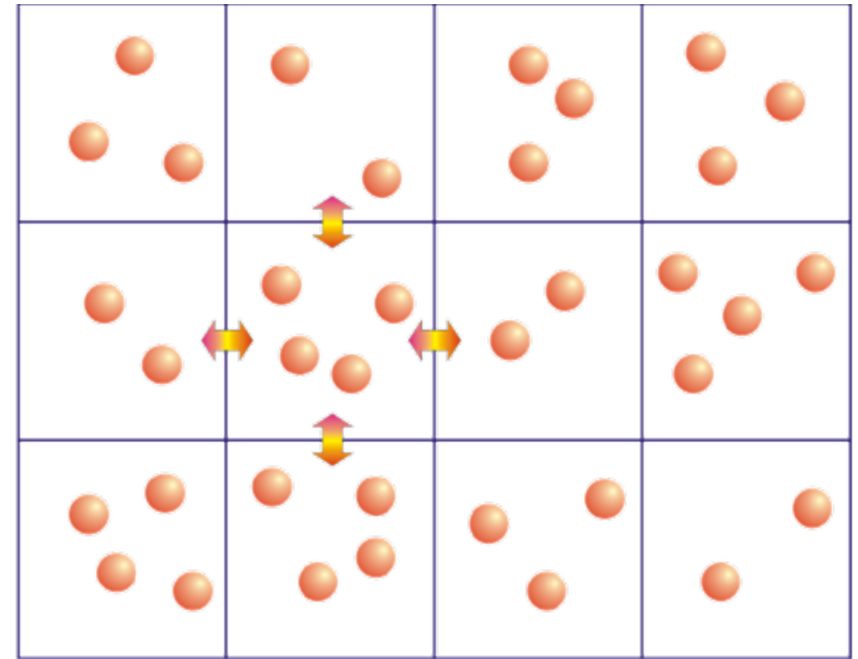
$$j_x = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$j_y = -D \frac{\partial c}{\partial y}$$

$y + dy$

y

$y - dy$



$x - dx$

x

$x + dx$

$x + 2dx$

$$\mathbf{j} = -D \text{grad } c$$

Diffusionskonstante

Ficksches Gesetz



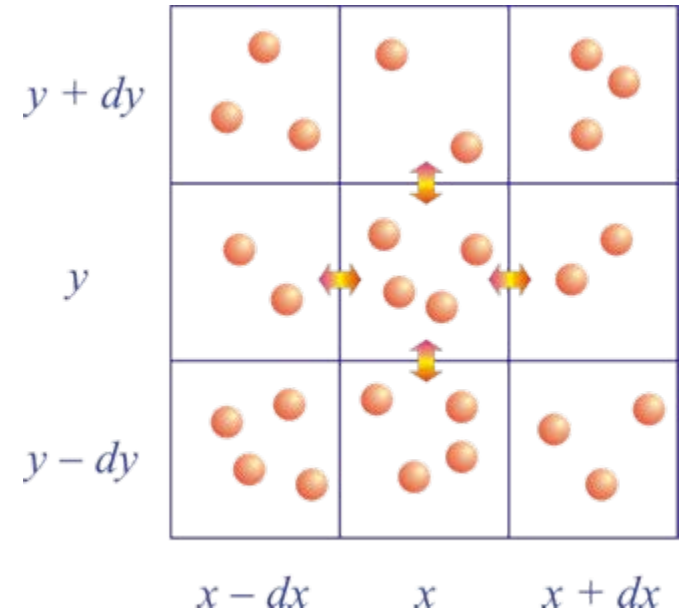
Kontinuitätsgleichung

Wie ändert sich
Konzentration in der Zeit?

$$d \{ c(x, y) dx dy \} =$$

$$-j_x \left(x + \frac{dx}{2}, y \right) dy dt + j_x \left(x - \frac{dx}{2}, y \right) dy dt$$

$$-j_y \left(x, y + \frac{dy}{2} \right) dx dt + j_y \left(x, y - \frac{dy}{2} \right) dx dt$$



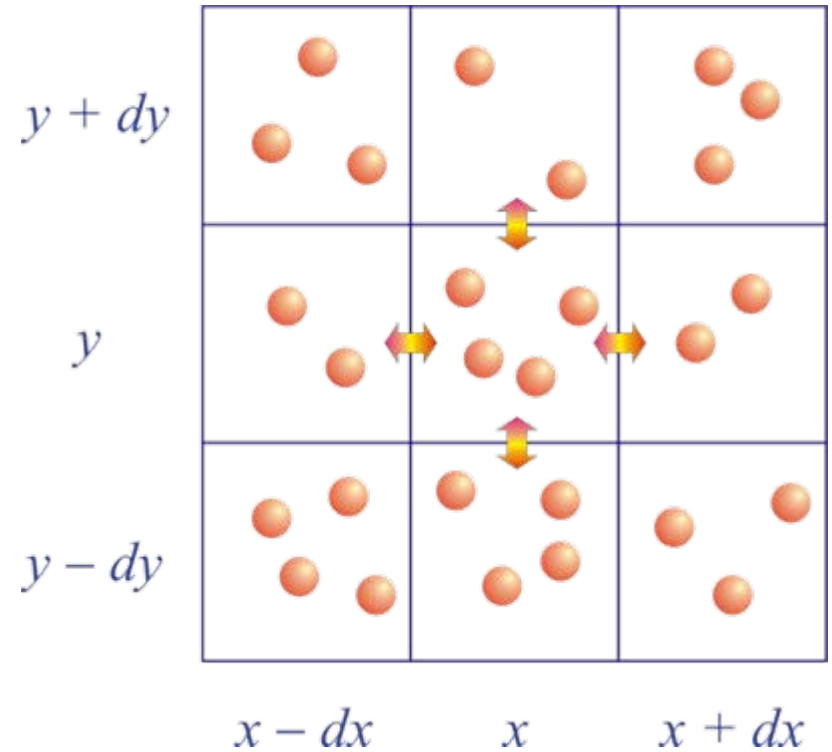
$$\frac{\partial c}{\partial t}(t, x, y) = -\frac{\partial j_x}{\partial x}(t, x, y) - \frac{\partial j_y}{\partial y}(t, x, y) = -\mathbf{div} \mathbf{j}(t, x, y)$$



Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{div} \mathbf{j} = 0$$

Größe	c	\mathbf{j}
Konzentration	c	$-D \mathbf{grad} c$
Wärme	$\rho_Q = \rho C_p T$	$-\kappa_T \mathbf{grad} T$
Ladung	ρ_q	$\rho_q \mathbf{v}$
Masse	ρ	$\rho \mathbf{v}$



Diffusionsgleichung

$$\mathbf{j} = -D \mathbf{grad} c$$

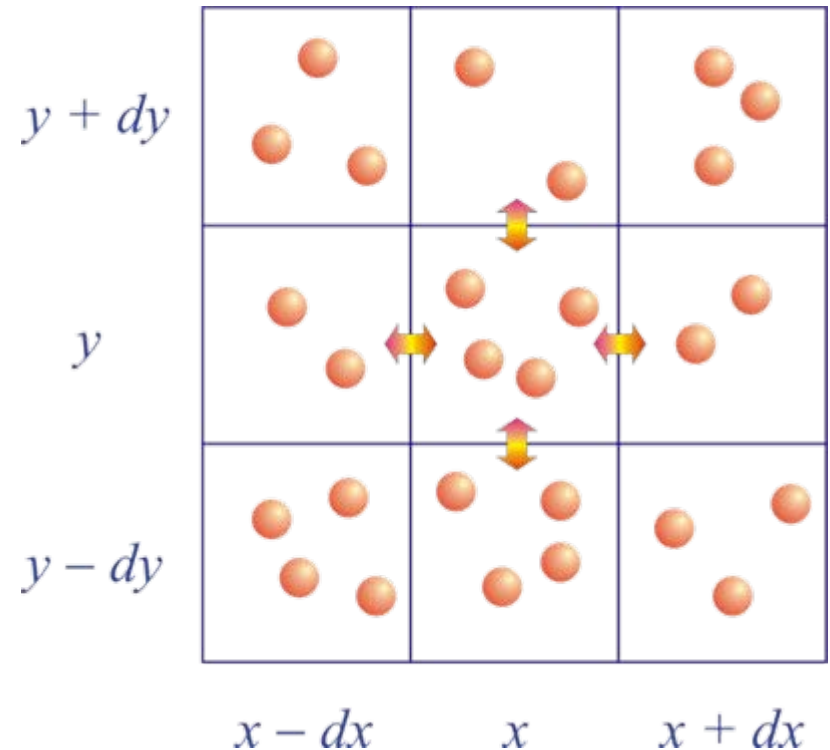
Ficksches Gesetz

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{div} \mathbf{j}(t, x, y) = 0$$

Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \mathbf{div} \mathbf{grad} c = D \Delta c$$

Diffusionsgleichung



Diffusionskoeffizienten

$$\mathbf{j} = -D \text{grad } c$$

Ficksches Gesetz

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j}(t, x, y) = 0$$

Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \text{div grad } c = D \Delta c$$

Diffusionsgleichung

in Wasser bei 20°C

Substanz	M (g mol ⁻¹)	D (cm ² s ⁻¹)
Sucrose	342	4.586x10 ⁻⁶
Ribonuklease	13700	1.19x10 ⁻⁶
Lysozym	14100	1.04x10 ⁻⁶
Hämoglobin	68000	6.9x10 ⁻⁷
Kollagen	345000	6.9x10 ⁻⁸
Urease	480000	3.46x10 ⁻⁷
Myosin	493000	1.16x10 ⁻⁷

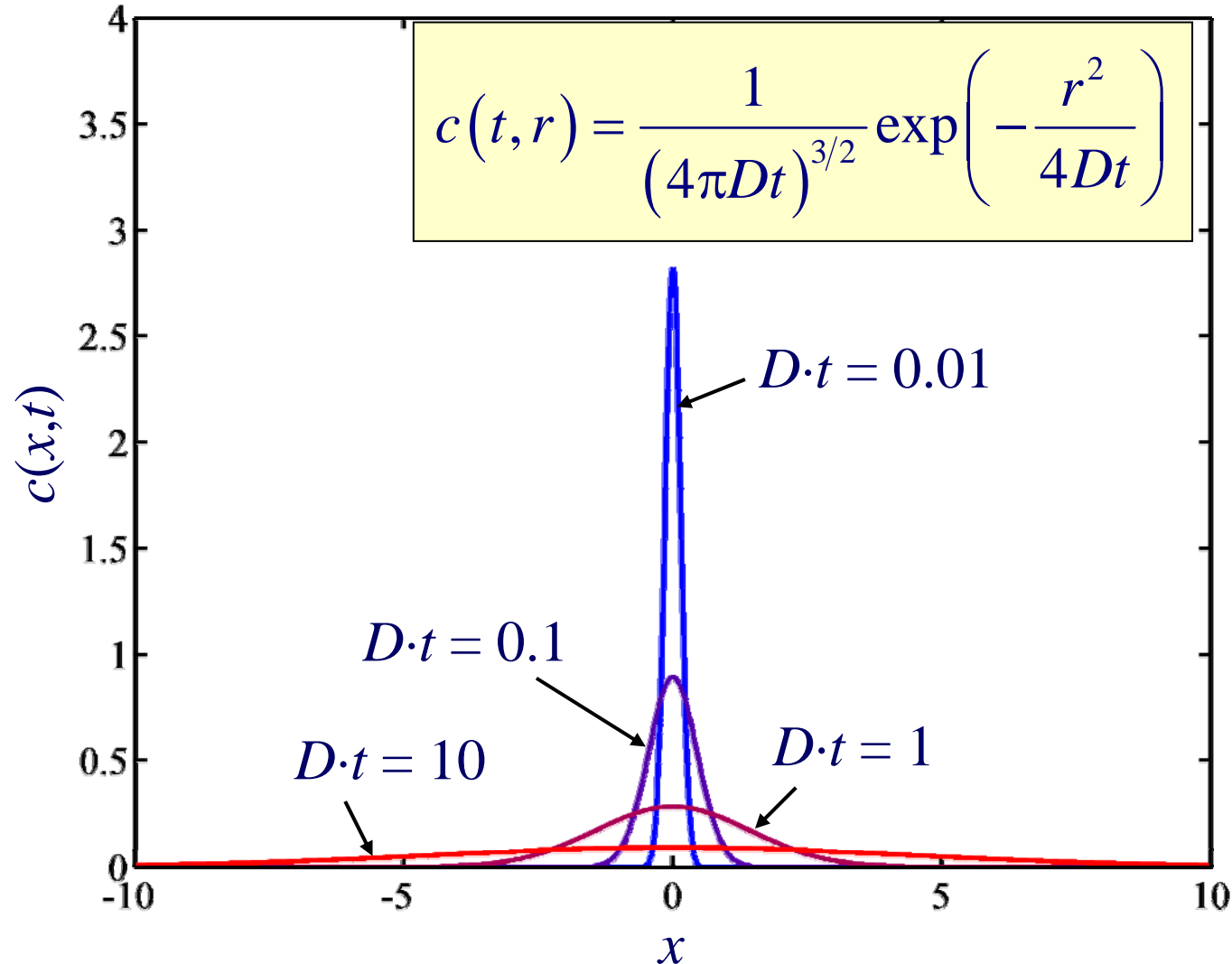


Fundamentallösung der Diffusionsgleichung

Teilchen befinden
sich exakt am
Punkt $\mathbf{r} = (0,0,0)$
zum Zeitpunkt $t = 0$

c nur Funktion der
Radialkoordinate r
und der Zeit t ,
d.h. $c = c(t,r)$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rc)$$



Mittelwerte der Fundamentallösung

$$c(t, r) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \, x \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{4Dt}\right)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{y^2}{4Dt}\right) = 1$$

$$\langle x \rangle = 0$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \, x \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) = 0$$



Mittelwerte der Fundamentallösung

$$c(t, r) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \exp(-\beta x^2) = -\frac{d}{d\beta} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\beta x^2) = -\frac{d}{d\beta} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} = \frac{1}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$$

mittleres Entfernungsquadrat
wächst proportional zur Zeit

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$





Paul Langevin
1872 – 1946

Diffusion auf molekularer Ebene: Langevin-Gleichung

Teilchen wird **stochastisch** durch umgebende Moleküle herumgestoßen

Bewegungsgleichung:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\gamma \mathbf{v} + \xi(t)$$

Zufallskraft

Trägheitskraft

(Masse × Beschleunigung)

Bremmung

(Reibungskoeffizient × Geschwindigkeit)

zeitliche Mittelwerte: $\langle \xi(t) \rangle = 0$ und $\langle \xi_x^2(t) \rangle = \langle \xi_y^2(t) \rangle = \langle \xi_z^2(t) \rangle = f$



Reibungskoeffizient: Stokes-Beziehung

Reibungskraft = γv

$$\gamma = 6\pi\eta r$$

Stokes-Beziehung
für sphärisches Teilchen
bei kleinen Geschwindigkeiten

Viskosität η

Teilchenradius

hydrodynamischer Radius

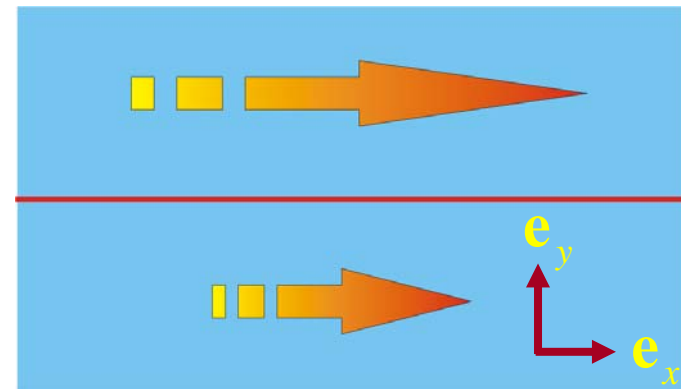


Kraft zwischen Flüssigkeits-
schichten ungleicher
Geschwindigkeit

$$F_x = A\eta \frac{dv_x}{dy}$$

Fläche zwischen Schichten

Geschwindigkeitsgradient



$$\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$



Auswertung der Langevin-Gleichung (x -Komponente)

Umstellung (v_x nach links): $m \frac{dv_x}{dt} + \gamma v_x = \xi_x(t)$

Geschwindigkeit: $v_x = \frac{dx}{dt}$

Multiplikation mit x und Mittelwertbildung:

$$m \left\langle x \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} \right\rangle + \gamma \left\langle x \cdot \frac{dx}{dt} \right\rangle = \underbrace{\left\langle x \cdot \xi_x(t) \right\rangle}_{=0}$$

$$\left\langle x \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \frac{d^2}{dt^2} (x^2) \right\rangle - \left\langle \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle$$

$$\left\langle x \cdot \frac{dx}{dt} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \frac{d}{dt} (x^2) \right\rangle$$



Auswertung der Langevin-Gleichung (x -Komponente)

$$m \left\langle \frac{1}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle + \frac{\gamma}{2} \left\langle \frac{d(x^2)}{dt} \right\rangle = 0$$

Vertauschen von zeitlicher Ableitung und Mittelwertbildung:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 \langle x^2 \rangle}{dt^2} - m \langle v_x^2 \rangle + \frac{\gamma}{2} \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} = 0$$

Diffusions-
gleichung $\langle x^2 \rangle = 2Dt$

Gleichvertei-
lungssatz $\frac{m}{2} \langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{2}$

Stokes-Einstein-Beziehung zwischen Diffusions-
koeffizient, Reibungskoeffizient und Temperatur

$$\gamma D = k_B T$$

