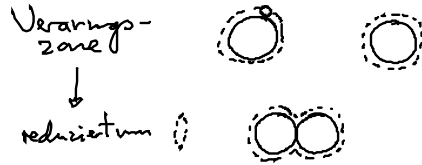
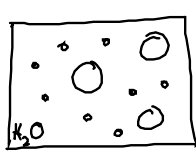
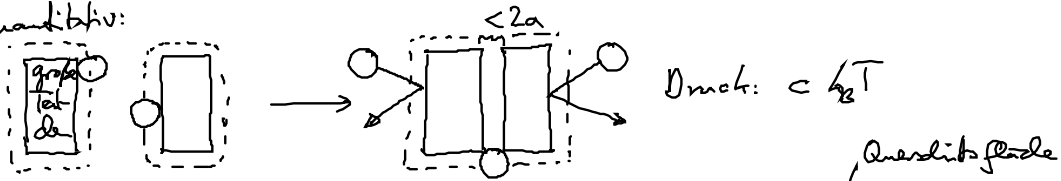


## 7.2 Verarmungskräfte



→ mehr Raum für  $\sigma \hat{=} ST$  → anziehende Ww der  $\bigcirc$  mit Reichweite  $2a$   
Unordg → Selbstorganisation

• quantitativ:



Abnahme freie Energie:  $\Delta F = -p \Delta V = -c \frac{1}{2} T \times 2a A$

pro Fläche:  $\frac{\Delta F}{A} = -c \frac{1}{2} T \times 2a$  (7.4)

• Asakura & Oosawa (1953):

$R$  ... Radius großes Teilchen  
 $c$  ... Konz. kleiner "

$$\frac{\Delta F}{k_B T} = -4\pi c a^2 \left( R + \frac{1}{3} a \right) \quad (7.5)$$

Abschätz:  $R = 1 \mu\text{m}$   $a = 10 \text{nm}$

$p_{\text{osm}} = 300 \text{ Pa}$

→  $\Delta F = 100 k_B T$

• Anwendung: Zelle: Hierarchie von Objekten: Ribosomen → ... → Zuder, Ionen  
 ⇒ "molecular crowding"

## 7.3 Osmotischer Fluß

• Erklärung: Druckgefälle nahe der Membran

### 7.3.1 Osmotische Kraft: Mechanistische Interpretation

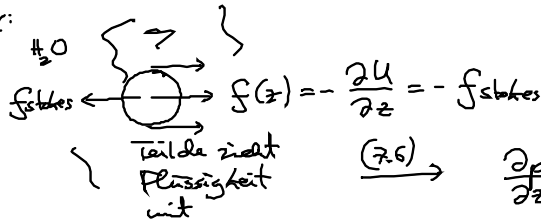
• Behälter: Semipermeable Membran

↳ Potential  $U(z)$  für gelöste Teilchen

• Hydrostatik für Lsg. mittel ( $H_2O$ ):  $\nabla p = \frac{1}{2} \rho(z)$  (7.6)

↑ Kraftdichte auf Flüssigkeit  
 (Bsp. Gravitation)

hier:



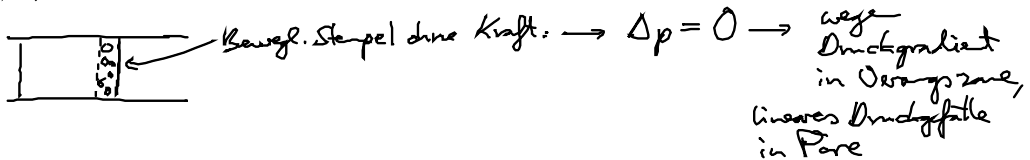
Kraft auf Teilchen  $\rightarrow$  Druckgradient

mit  $c(z) f(z) = c_0 e^{-\frac{u(z)}{k_B T}} \left(-\frac{\partial u}{\partial z}\right) = k_B T \frac{\partial}{\partial z} \left( c_0 e^{-\frac{u(z)}{k_B T}} \right)$   
 $\underbrace{c_0 e^{-\frac{u(z)}{k_B T}}}_{c(z)}$

(7.7)  $\rightarrow \frac{\partial p}{\partial z} = k_B T \frac{\partial c}{\partial z} \Rightarrow \boxed{\Delta p = k_B T \Delta c}$  (7.8) ... van't Hoff Relation

### 7.3.2 Osmotischer Fluß

• vgl. osmotische Maschine (1.2.1)



$\Rightarrow$  Vol. Fluß von  $H_2O$  durch semipermeable Membran:

zusätzlich  $\left. \begin{array}{l} (1) j_v = \tilde{D} \Delta c \\ (2) j_v = -L_p \Delta p \dots \text{and für reines } H_2O \end{array} \right\} \begin{array}{l} j_v = \tilde{D} \Delta c - L_p \Delta p \\ j_v = 0 \text{ für } \Delta p = \tilde{D} \Delta c \\ \Rightarrow \tilde{D} = L_p k_B T \end{array}$

*Darcy Gesetz*  $\rightarrow$  Filtrationskoeffizient

$\Rightarrow \boxed{j_v = -L_p (\Delta p - \Delta c k_B T)}$  (7.9)

(i)  $\tilde{D} = L_p k_B T$  (7.10) vgl. Einstein Rel:  $D = \frac{k_B T}{\gamma}$

(ii)  $\Delta p > \Delta c k_B T \rightarrow j_v < 0 \dots$  inverse Osmose

• Verallgemeinerung: gelöster Stoff diffundiert durch Membran:  $j_s \dots$  Teilchenstrom

$\begin{pmatrix} j_v \\ j_s \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} \\ P_{21} & P_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta p \\ \Delta c \end{pmatrix}$  (7.10)

$P_{11} = L_p$ ,  $P_{12} = -L_p k_B T \dots$  osmot. Fluß aufgrund Konz. gefälles

$P_{22} = P_s \dots$  Permeabilität (vgl. 4.4)

$P_{21} \dots$  Teilchenfluss durch Reibung mit Lsg. mittel

Onsager:  $P_{21} = \bar{c} \left( \frac{P_{12}}{k_B T} + L_p \right)$  o.B.  
mit H. Konz.

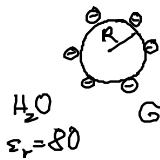
(allgemein:  $P_{12} \neq -L_p k_B T$ )

### 7.4 Repulsive, elektrostatische WW

• Born-Selbstenergie  $\leftrightarrow$  Ham. Energie

$E(R) = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_r\epsilon_0 R}$  (7.12)

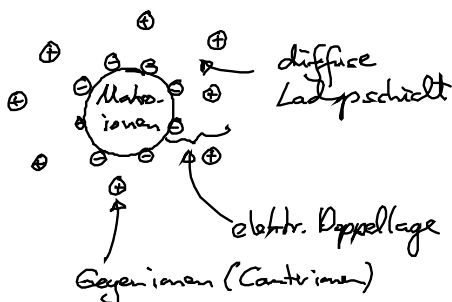
mit  $G = \frac{-1e}{10\text{nm}^2}$ ,  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 2,3 \cdot 10^{-28} \text{Jm}$



$G \rightarrow q = 4\pi R^2 G$

R	1mm	1µm	1nm
E(R)	$10^{-3} \text{J}$	$10^{-12} \text{J}$	$10^{-21} \text{J} \sim k_B T$

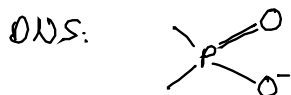
$\Rightarrow$  Kolloid-Teilchen in  $H_2O$ : pot. Energie neutral  $\leftrightarrow$  Entropie geladene



⊖ ... Kationen: Säuregruppe  $Cl^-$   
 ⊕ ... Anionen:  $H^+, Na^+, K^+$

$\rightarrow$  elektrost. WW: Vakuum weitreichend  
 Lösung: abgeschirmt, endl. Reichweite

• Bsp: Bio-Makromoleküle, Biomembran



(i) Stabilisierung von Kolloidsuspensionen  
 „ Makromoleküle in Zelle

(ii) stereospezifische Bindung von Makromolekülen (Enzym & Rezeptor)  
 $\cong$  molekulare Erkennung

(iii) Gen-Therapie: Zelle DNS

• Bjerrum Länge:  $\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}$  (7.13)

Bsp.  $H_2O$ :  $\lambda_B = 0,71 \text{ nm}$