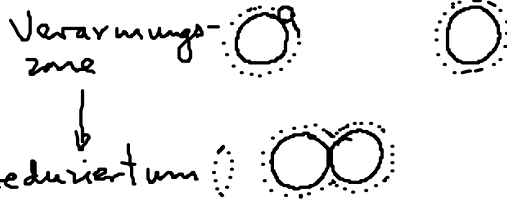
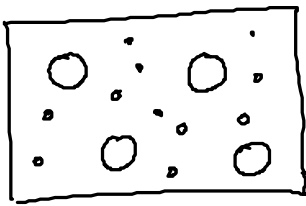


7.2 Verarmungskräfte („depletion forces“)

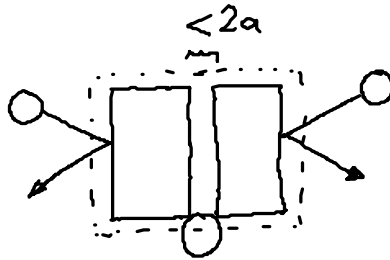
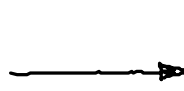
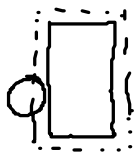
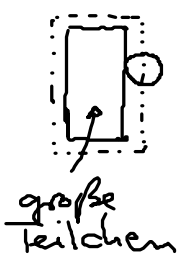


⇒ mehr Raum für \circ \uparrow ⇒ anziehende WW der \circ
mit Reichweite $2a$

↑
Radius der
kleinen Kugeln

Unordnung → Selbstorganisation

quantitativ:



Dmcht: $c k_B T$

Abnahme freie Energie: $\Delta F = -p \Delta V = -c k_B T \times 2a A$

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

↑
Querschnitts
fläche große
Teilchen

↑
Teilchen dichte
der kleinen Teilchen

Asakura & Oosawa (1954):

R ... Radius der großen Teilchen
Konzentration c

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

Anwendung: Zelle:

Hierarchie von Objekten: Ribosom → ... → Zucker, Ion

⇒ „molecular crowding“

7.3 Osmotischer Fluß

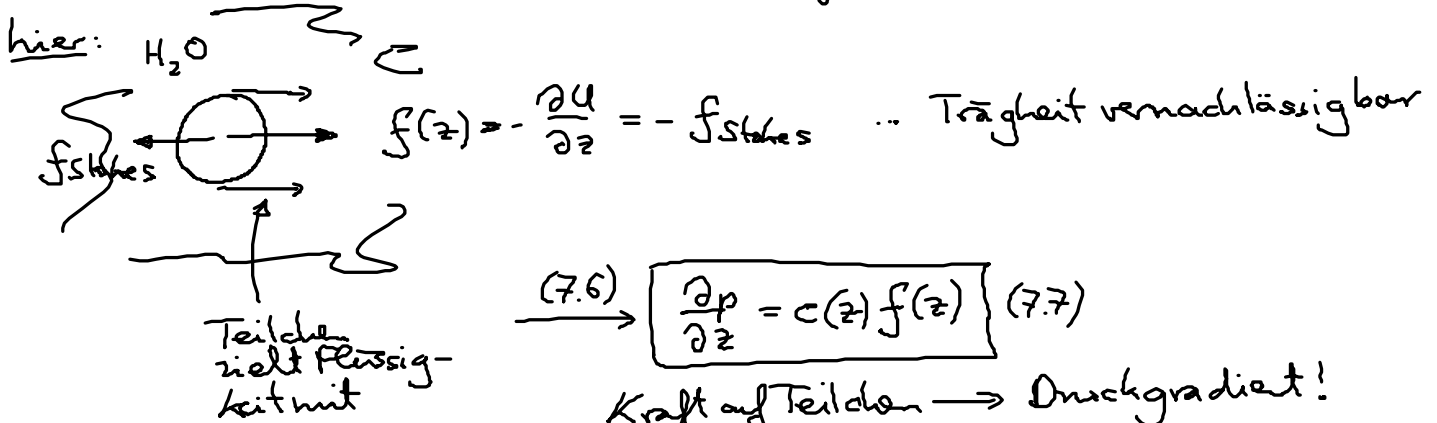
- Erklärung: Druckgefälle nahe der Membran

7.3.1. Osmotische Kraft: Mechanistische Interpretation

- Betrachte: Semipermeable Membran

↳ Potential $U(z)$ für gelöste Teilchen

- Hydrostatik für Lsg.-mittel: $\nabla p = \underline{f}(x)$ (7.6)
 (H_2O) ↑ Kraftdichte auf Flüssigkeit Bsp: Gravitation



$$(7.6) \rightarrow \boxed{\frac{\partial p}{\partial z} = c(z) f(z)} \quad (7.7)$$

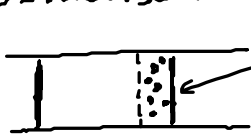
Kraft auf Teilchen \rightarrow Druckgradient!

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

$$(7.7) \rightarrow \frac{\partial p}{\partial z} = k_B T \frac{\partial c}{\partial z} \implies \boxed{\Delta p = k_B T \Delta c} \quad (7.8) \quad \dots \text{van't Hoff-Relation}$$

7.3.2 Osmotischer Fluß

- vgl. Osmotische Maschine (Kap. 1.2.1)



Beweglicher Stempel ohne Kraft:

$\rightarrow \Delta p = 0 \rightarrow$ wegen Druckgradient in Verarmungszone; lineares Druckgefälle in Pore

\implies Vol. Fluß von H_2O durch semipermeable Membran:

(1) $j_v = \tilde{D} \Delta c$

(2) $j_v = -L_p \Delta p$... auch für reines H_2O

Darcy Gesetz

„Filtrationskoeffizient“

$$\left. \begin{array}{l} j_v = \tilde{D} \Delta c - L_p \Delta p \\ j_v = 0 \dots \text{stern. GG} \\ \& \Delta p = k_B T \Delta c \end{array} \right\} \implies \tilde{D} = L_p k_B T$$

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

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

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

• Verallgemeinerung: gelöster Stoff diffundiert durch Membran: j_s Teilchenstrom

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

$P_{11} = L_p$, $P_{12} = -L_p k_B T$... osmot. Fluß aufgrund von Konz.gefälle

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

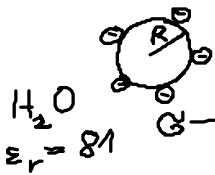
P_{21} ... Teilchenfluß durch Reibung mit Lsg. mittel

Onsager:
$$P_{21} = \bar{c} \left(\frac{P_{12}}{k_B T} + L_p \right) \quad \text{o.B.} \quad ?$$
 (7.11)
mittlere Konzentration

7.4. Repulsive, elektrostatische WW

• Born-Selbstenergie \leftrightarrow chem. Energie

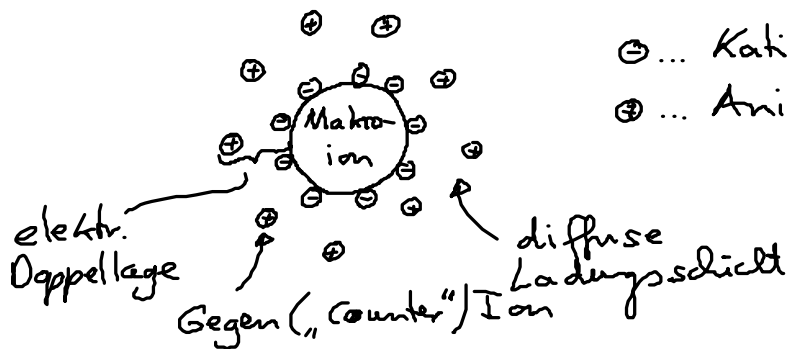
$E(R) = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r R}$ (7.12) mit $G = -\frac{1e}{10\text{nm}^2}$, $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 2,3 \cdot 10^{-28} \text{Jm}$



$q = 4\pi R^2 G$


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

\Rightarrow Kolloid-Teilchen in H_2O

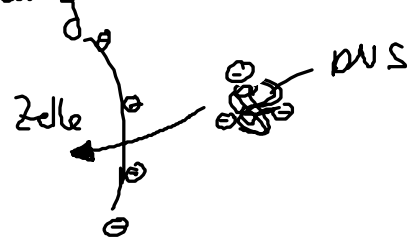


⊖ ... Kationen: Säuregruppen, Cl^- , ...
 ⊕ ... Anionen: H^+ , Na^+ , K^+

\Rightarrow elektrost. WW: Vakuum: weitreichend
 Lösung: abgeschirmt, endliche Reichweite

• Bsp: Bio-Makromoleküle:
 DNS: $-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$, Biomembranen []

- (i) Stabilisierung von Kolloidsuspensionen
 " " Makromoleküle in der Zelle
- (ii) stereospezifische Bindung von Makromolekülen (Enzym & Reaktant)
 ≙ molekulare Erkennung
- (iii) Gen-Therapie:



• Bjerrumtlänge:
$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (7.13)$$

Bsp: H_2O : $l_B = 0.71 \text{ nm}$