

• Korrektur zu 8.2 Chem. Reaktionen

Knallgas-Reaktion: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$

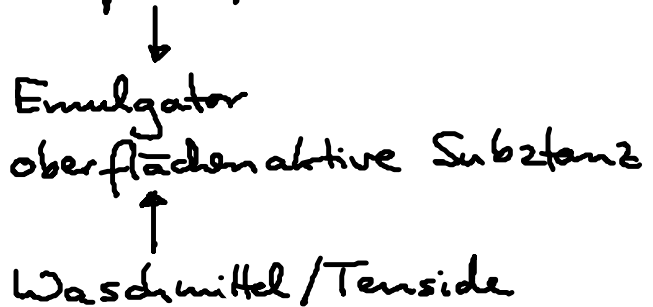
$\Delta G^\circ < 0$
Standard-freie
Enthalpie

$$\rightarrow K_{eq} = e^{-\Delta G^\circ / k_B T} = \begin{cases} \gg 1, T \rightarrow 0 \dots \text{meist } \text{H}_2\text{O} \\ \approx 1, T \text{ groß} \dots \text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O} \end{cases}$$

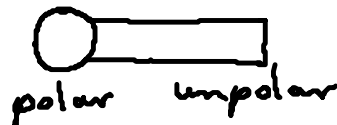
8.4 Selbstaggregation von Amphiphilen

- fundamentales Bauprinzip von / in Zellen
- hydrophobischer Effekt \leftrightarrow entropischer Natur
- Öl - H_2O - Phasenseparation
Mayonnaise: stabile Öl - H_2O - Mischung

Grund: Ei-Lecithin — Phospholipid



\Rightarrow amphiphile Moleküle:



→ reduzieren Öl-H₂O-Oberflächenspannung

→ Mizellenbildung → Emulsionen

Anwendung: Reinigung

• Amphiphile in H₂O → monodisperse Mizellen

↑ Geometrie ↑ hydrophob. Effekt

• McBain (1913): Mizellen existieren (session chair: nonsense)

• Theorie: Annahme (1) $K^+ \text{Oleat}^- \rightarrow K^+ + \text{Oleat}^-$

(2) $N \text{ Monomere (Oleat}^-) \rightleftharpoons 1 \text{ Mizelle}$

$$\text{MWG: } \frac{c_N}{(c_1)^N} = \hat{K}_{eq} \quad (8.19)$$

$$c_{\text{tot}}(\text{Monomere}) = c_1 + N c_N \quad (8.20)$$

≙ 2-Parameter-Modell (\hat{K}_{eq}, N)

$$\rightarrow c_{\text{tot}} = c_1 (1 + N \hat{K}_{eq} c_1^{N-1}) \quad (8.21)$$

führe ein: kritische Mizellenkonz. c_x :

$$c_x = c_{\text{tot}}, \text{ so daß } c_{1x} = \frac{1}{2} c_x = N c_{Nx}$$

$$\xrightarrow{(8.19)} N \hat{K}_{eq} = \left(\frac{2}{c_x}\right)^{N-1}$$

$$\rightarrow \boxed{c_{\text{tot}} = c_1 \left(1 + \left(\frac{2c_1}{c_x}\right)^{N-1}\right)} \quad (8.22)$$

$$c_1 \ll c_x : c_{\text{tot}} \approx c_1$$

$$c_1 \gg c_x : c_{\text{tot}} \approx N c_N$$

rel. osm. Druck:

$$\frac{p_{\text{osm}}}{2 c_{\text{tot}} k_B T} = \frac{c_{\text{tot}} + c_1 + c_N}{2 c_{\text{tot}}} \stackrel{(8.22)}{\stackrel{(8.20)}}{=} \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1 + N^{-1} \left(\frac{2c_1}{c^*} \right)^{N-1}}{1 + \left(\frac{2c_1}{c^*} \right)^{N-1}} \right) \quad (8.23)$$

k^+, Oleat^-

2 Fitparameter: N, c^*

numerische Lsg. von (8.22) \rightarrow (8.23)



\Rightarrow scharfer Mizellen-Übergang \leftrightarrow Kooperation:
geometr. Packung
bevorzugt ein N



• weitere Verfeinerung: z.B. $K^+ \text{Oleat}^-$ dissoziieren nicht
vollständig

mehrex. Daten (\rightarrow Buch: Kap. 8.5)

8.6 Selbstaggregation in Zellen

8.6.1. Doppelschichtmembran

• SDS:  \rightarrow Mizellen 

Phospholipide:  \rightarrow Doppelschichtmembran!
 l_{tail} 

• Warum?

• Biegesteifigkeit: chem. Ursprung (hydrophober Effekt)

Krümmungsenergie f pro Fläche?

(i) $a_{\text{head}} \rightarrow a_{\text{head}} + \Delta a$

→ Entwicklung: $f = \cancel{f_0} + c_1 \Delta a + c_2 \Delta a^2 \Rightarrow \frac{1}{2} k \Delta a^2$ (8.24)

Nullpunkt \uparrow $= 0, da$
 $\Delta a = 0 \hat{=} \text{Minimum}$

(ii) Δa ? Hauptkrümmungsradien R_1, R_2

'Strahlensatz': $\frac{a_{\text{head}}}{R_1 R_2} = \frac{a_{\text{head}} + \Delta a}{(R_1 + d)(R_2 + d)} \approx \frac{a_{\text{head}} + \Delta a}{R_1 R_2} \left(1 - \frac{d}{R_1}\right) \left(1 - \frac{d}{R_2}\right)$

$d \ll R_i$ $\left[\frac{1}{1+x} \approx 1-x \right]$ (8.25)

→ $\Delta a \approx 2 a_{\text{head}} d \frac{1}{R}$, $\frac{1}{R} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$

... mittlere Krümmung

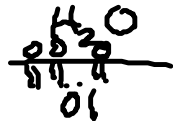
[Gaußsche Krümmung: $\frac{1}{R_1} \cdot \frac{1}{R_2}$]

⇒ Krümmungsenergie: (8.25) in (8.24)

(8.26) $F = \int \frac{1}{2} \kappa \frac{1}{R^2} df$, $\kappa = 4k (a_{\text{head}} d)^2$... Biegekonstante

... 'Helfrich Hamiltonian'

• Abschätzung von κ : $\frac{1}{2} \kappa \frac{1}{l_{\text{tail}}^2} \equiv \Sigma = 0.05 \text{ J/m}^2$



↑ l_{tail} 1.3 nm \leftarrow Oberflächenspannung [Öl/Wasser]

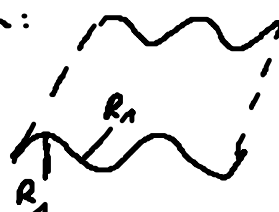
→ $\kappa \approx 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

gemessen: $\kappa = 2.4 \cdot 10^{-19} \text{ J} \approx 60 k_B T$ für DMPC

Bsp: $F(\text{Kugel}) = 2\pi \kappa \approx 400 k_B T$ unabh. von R !

Stabilität gegen therm. Fluktuationen:

flache Membran: $A = 1000 \mu\text{m}^2$
Wellen mit $R_1, R_2 = 0$



$\Rightarrow F = \frac{1}{8} \kappa \frac{A}{R_1^2}$

für $R_1 < 10 \mu\text{m} \rightarrow F > 60 k_B T$!

dagegen: Zelldeformationen bei Kriechen: $F \approx 300 k_B T$
 $\approx 12 \text{ ATP-Moleküle}$
biologisch sinnvoll

8.6.2 Protein faltung & Aggregation