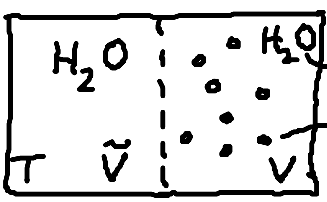
# 7. Entropische & elektrostatische Kräfte

- Bio-Frage: Warum verlieren Zellen ihre Flüssigkeit nicht? Wie bewegen Membranen Flüssigkeit gegen einen Druckgradienten?

Physikal. Idee: Osmotischer Druck als Bsp. für eine entrop. Kraft.

## 7.1 Osmotischer Druck

### 7.1.1 Mikroskop. Herleitung




— Lsg.mittel

— gelöster Stoff } Druck auf Membran ?!

$$e^{-E_i/k_BT}$$

- kanonisches Ensemble im Vol. $V+\tilde{V}$:

$$Z = Z_{H_2O} \cdot \underbrace{C_1}_{\substack{\text{innere}\\ \text{Energie}\\ \text{der Teilchen}}} \underbrace{\int_V d^3x_1 \ldots \int_V d^3x_N}_{\substack{=V^N\\ \text{verdünnte Lsg.}}} \underbrace{\int d^3p_1\, e^{-p_1^2/2mk_BT} \ldots\ldots \int d^3p_N\, e^{-p_N^2/2mk_BT}}_{C_3(T)} \cdot \underbrace{C_2}_{\substack{\text{Ww } H_2O\text{-}\\ \text{Moleküle}\\ \text{mit Teilchen}\\ \text{unabh. von}\\ \underline{x}_i}}$$

$\longrightarrow$ keine Teilchen-Ww

$$= C \cdot V^N \longrightarrow F = -k_BT N \ln V + \tilde{C}(T)$$

$$\longrightarrow p = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_BT\frac{N}{V}$$

$$\Longrightarrow \boxed{p_{osm} = c\, k_B T} \quad (7.1)$$

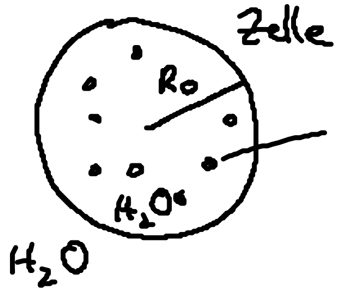
... van 't Hoff Relation ($\hat{=}$ ideales Gas)

(vgl. Kap. 1.2.1. Osmotische Maschine)

- Konsequenz: $p_{osm}$ erzeugt Druckgefälle $c\,k_B T$ im Lsg.mittel über die Membran hinweg!

  „Erklärung: Kap. 7.3"

### 7.1.2 Oberflächenspannung

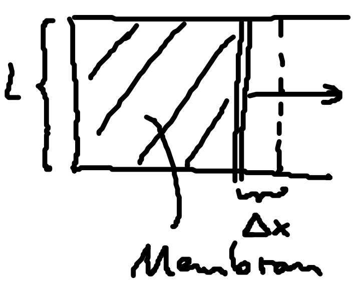
- 


$$\left.\begin{array}{l}\text{globulares Protein} \\ a = 10\,\text{nm} \\ \text{Vol.bruch: } \phi = 0.3\end{array}\right\} \Longrightarrow c = \frac{1}{\frac{4\pi}{3}a^3}\, 0.3 \approx 7 \cdot 10^{22}\,\text{m}^{-3} = 10^{-4}\,\frac{\text{Mol}}{\text{L}} = 10^{-4}\,\underbrace{\text{M}}_{\text{molare Lsg.!}}$$

$$\overset{(7.1)}{\Longrightarrow} \quad p_{osm} \approx 300\,\text{Pa} \ll 1\,\text{atm} = 10^5\,\text{Pa}$$

Bedeutung für Zelle

- Oberflächenspannung:




$$F = \Sigma\, l$$

$\Sigma$: Oberflächenspannung

Kraft pro Länge

≡ Energie pro Fläche um Membran zu dehnen: $\frac{F\,\Delta x}{\Delta x\, L} = \Sigma$ !

• **Zelle:** $R \longrightarrow R + dR \Longrightarrow dA = \frac{dA}{dR}\,dR = 8\pi R\, dR$

$\longrightarrow dE = \Sigma\, dA$

aus Druckarbeit: $p\,dV = p\,\frac{dV}{dR}\,dR = p\,4\pi R^2\, dR$

therm. GG:

$dF = -p\,dV + \Sigma\, dA = 0$

$$\Longrightarrow \boxed{\Sigma = p\,\frac{R}{2} \Longleftrightarrow p = \frac{2\Sigma}{R}}$$

... Laplacesche Formel! (→ Seifenblase)

• Bsp: a) $\left.\begin{array}{l} p_{osm} \approx 300\,\mathrm{Pa} \\ R \approx 10\,\mu\mathrm{m} \end{array}\right\} \longrightarrow \Sigma = 1{,}5 \cdot 10^{-3}\,\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}}$

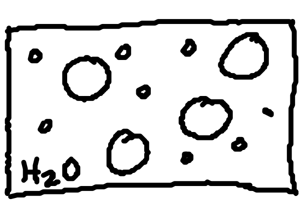
→ zerreißt eukaryotische Zell-Membran

b) Rotes Blutkörperchen: 1 M-Lsg

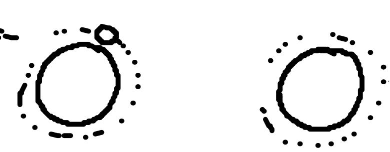
→ zerbersten in reinem $H_2O$

⟹ Mechanismus in Zellen um $c$ zu regulieren

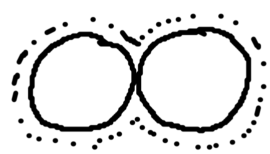
## 7.2 Verarmungskräfte

• 


Verarmungszone



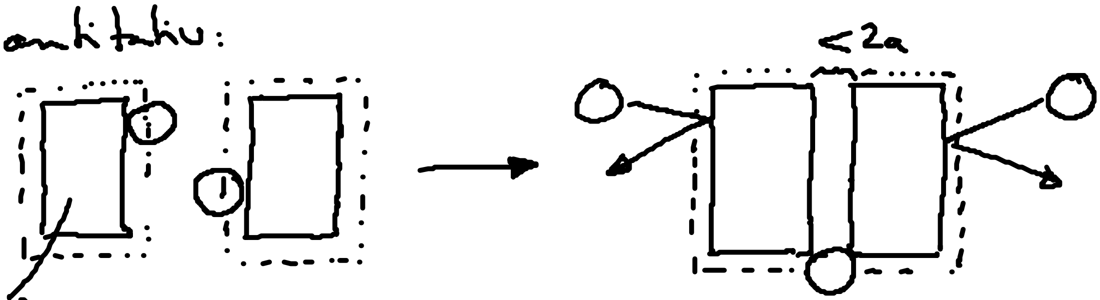
reduziert um 



⟹ mehr Raum für ∘ ≙ $S\uparrow$ ⟶ anziehende Ww der ◯ mit Reichweite $2a$

## Unordnung $\longrightarrow$ Selbstorganisation

- quantitativ:




großes Teilchen

Druck: $c k_B T$

Abnahme: $\Delta F = -p\,\Delta V = -c k_B T \times 2a\,A$ ← berührende Fläche der Ziegel

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

- Asakura & Oosawa (1954): (7.5)

R … Radius der großen Teilchen, Konz $n$. $\Big\} \longrightarrow \boxed{\frac{\Delta F}{k_B T} = -4\pi c a^2 \left(R + \frac{1}{3}a\right)}$

$R = 1\,\mu m$, $a = 10\,nm$, $p_{osm} = 300\,Pa$ $\Big\}$ $\Delta F = 100\,k_B T$ !!

- Anwendung: Zelle: Hierachie von Objekten:
  Ribosom → ….. → Zucker, Ion
  ⟹ "molecular crowding"

## 7.3 Osmotischer Fluß

- Erklärung: Druckgefälle nahe der Membran

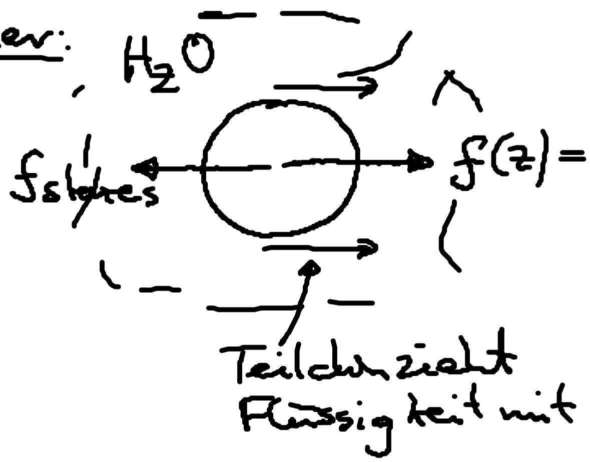
### 7.3.1 Osmotische Kraft: Mechanistische Interpretation

- Betrachte: semipermeable Membran
  ↳ Potential $U(z)$ für gelöste Teilchen

- Hydrostatik für Lösungsmittel: $\nabla p = \underline{k}(\underline{x})$ (7.6)

Kraftdichte auf Flüssigkeit
Bsp: Gravitation

hier:




$f(z) = -\frac{\partial U}{\partial z} = -f_{stokes}$ ... Trägheit vernachlässigt

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

Kraft auf Teilchen → Druckgradient!

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

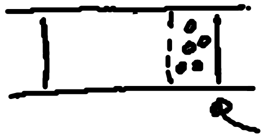
$$\xrightarrow{(7.7)} \quad \frac{\partial p}{\partial z} = k_B T \frac{\partial c}{\partial z}$$

$$\Longrightarrow \boxed{\Delta p = k_B T \, \Delta c} \quad (7.8)$$

... van't Hoff Relation

## 7.3.2 Osmotischer Fluß

- vgl. Osmotische Maschine (Kap. 1.2.1)



Bewegl. Stempel ohne Kraft $\rightarrow \Delta p = 0$

$\longrightarrow$ wegen Druckgradient in Verarmungszone; lineares Druckgefälle in Pore

$\Longrightarrow$ Vol. fluß von $H_2O$ durch semipermeable Membran:

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

(2) $\underbrace{j_v = -L_p\, \Delta p}_{\text{Darcy Gesetz}}$ ... auch für reines $H_2O$

"Filtrationskoeffizient"

$j_v = \tilde{D}\Delta c - L_p \Delta p$

$j_v = 0$ & $\Delta p = k_B T \Delta c$

$\Longrightarrow \tilde{D} = L_p k_B T$

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

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

(ii) $\Delta p > \Delta c\, k_B T \longrightarrow j_v < 0$ ... 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 Konz. gefälle

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

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

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

mittl. Konz.