7. Entropische & elektrostatische Kräfte

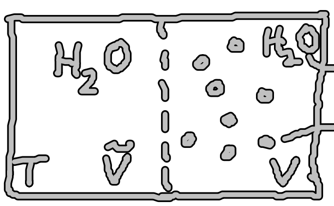
• Bio-Frage: Warum verlieren Zellen ihre Flüssigkeit nicht?
Wie bewegen Membranen Flüssigkeit gegen einen Druckgradienten?

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. $V+\tilde{V}$:

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

$=V^N$: verdünnte Lsg. $\rightarrow$ keine Teilchen-Ww

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

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

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

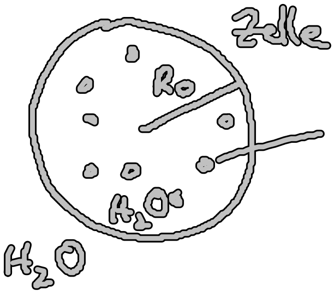
... van 't Hoff Relation ($\hat{=}$ ideales Gas)

(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

- 

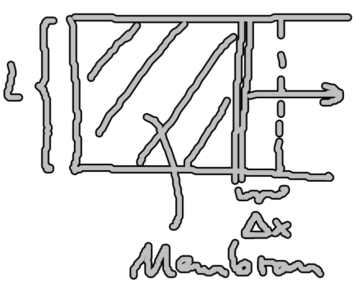
globuläres Protein
$a = 10\,nm$
Vol. bruch: $\phi = 0.3$

$$\Longrightarrow c = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} a^3}\, 0.3 \approx 7 \cdot 10^{22}\, m^{-3} = 10^{-4}\, \frac{Mol}{L} = \underbrace{10^{-4} M}_{\text{molare Lsg.!}}$$

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

Bedeutung für Zelle

- Oberflächenspannung:



$$F = \underbrace{\Sigma}_{\substack{\text{Oberflächenspannung} \\ \text{Kraft pro Länge}}}\, L$$

$\equiv$ 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) $p_{osm} \approx 300\,Pa$, $R \approx 10\,\mu m$ $\longrightarrow \Sigma = 1{,}5 \cdot 10^{-3} \frac{N}{m}$

$\longrightarrow$ zerreißt eukaryotische Zell-Membran

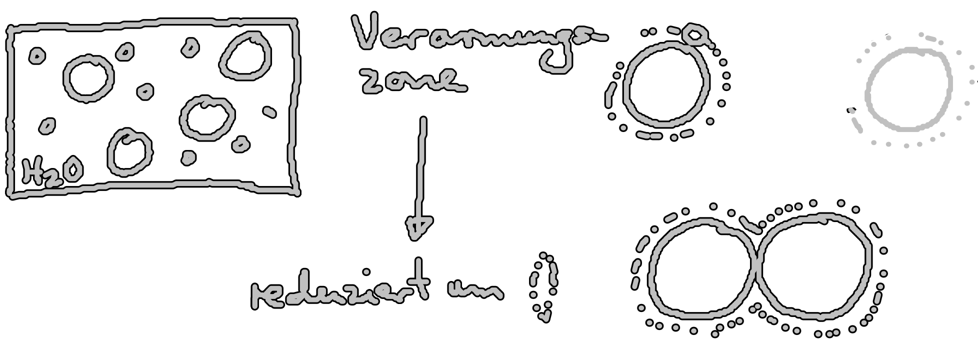
b) Rotes Blutkörperchen: 1 M-Lsg

$\longrightarrow$ zerbersten in reinem H_2O

$\Longrightarrow$ Mechanismus in Zellen um c zu regulieren

7.2 Verarmungskräfte

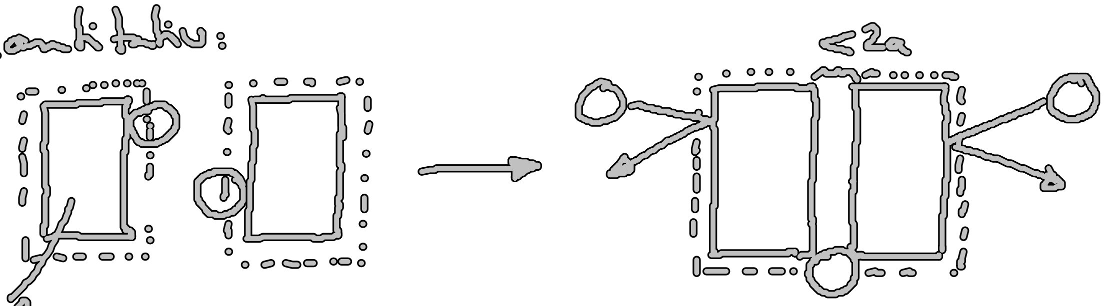
•



$\Longrightarrow$ mehr Raum für $\circ \mathrel{\hat{=}} S\uparrow \longrightarrow$ anziehende Ww der $\bigcirc$ mit Reichweite $2a$

Unordnung → Selbstorganisation

• quantitativ:



große Teilchen

Druck: $c k_B T$

berührende Fläche der Ziegel

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

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

• Asakura & Oosawa (1954): (7.5)

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

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

• Anwendung: Zelle: Hierarchie von Objekten:

Ribosom → ..... → Zucker, Ion

→ "molecular crowding"

7.3 Osmotischer Fluß

• Erklärung: Druckgefälle nahe der Membran

7.3.1 Osmotische Kraft: Mechanistische Interpretation

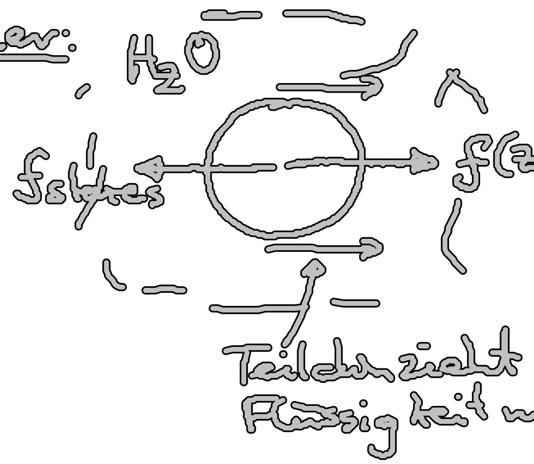
• Betrachte: semipermeable Membran

↳ Potential $U(z)$ für gelöste Teilchen

• Hydrostatik für Lösungsmittel: $\nabla p = \underline{f}(\underline{x})$ (7.5)

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

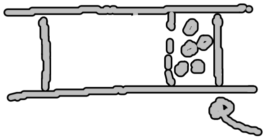
$$\xrightarrow{(7.7)} \frac{\partial p}{\partial z} = k_BT \frac{\partial c}{\partial z}$$

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

... van't Hoff Relation

7.3.2 Osmotischer Fluß

• vgl. Osmotische Maschine (Kap. 1.2.1)



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

$\longrightarrow$ wegen Druckgradient in Varianzpore; 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.