

Medizinische Biophysik 2015. 04. 29.

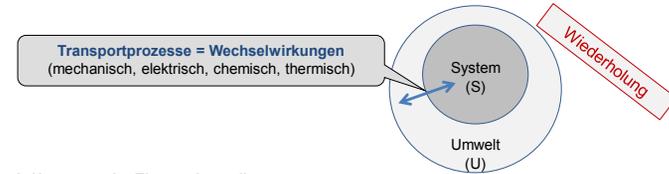
Transportprozesse

VI. Energetische Beziehungen (Thermodynamik)

1. Nomenklatur
2. Energietausch (Arbeit) in den einzelnen Wechselwirkungen
3. Innere Energie (E)
4. Erster (1.) Hauptsatz der Thermodynamik
5. Entropie (S) – phenomenologische Definition
6. Zweiter (2.) Hauptsatz der Thermodynamik
7. Entropie (S) – statistische Definition
8. Thermodynamische Potenzialfunktionen

Membranpotenzial

1. Ruhepotenzial
 - Gleichgewichtspotenzial (Nullstrompotenzial)
 - Transportmodell, Goldman-Hodgkin-Katz-Gleichung



0. Hauptsatz der Thermodynamik:

System und Umwelt sind im Gleichgewicht, wenn die intensiven Größen gleich sind ($p_S = p_U, \varphi_S = \varphi_U, \mu_S = \mu_U, T_S = T_U$)

Unterschiede in den intensiven Größen \Rightarrow Transportprozesse $\begin{cases} \text{Transport der charakteristischen} \\ \text{extensiven Größen} \\ + \text{Energieübergabe} \end{cases} \quad J = LX$

1. Hauptsatz der Thermodynamik: $\Delta E = -p\Delta V + \varphi\Delta q + \mu\Delta v + T\Delta S = \sum y_{\text{int}} \cdot \Delta x_{\text{ext}}$

2. Hauptsatz der Thermodynamik: Richtung der Transportprozesse: Ausgleich der intensiven Größen (Irreversibilität)

5. Entropie (S) – phenomenologische Definition:

bei reversibler Prozessführung: $|Q_{\text{rev, System}}| = |Q_{\text{rev, Umwelt}}|$

$$Q = W_{\text{therm}} = T\Delta S \Rightarrow \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad \left(\frac{\text{J}}{\text{K}}\right) \quad (\text{wenn } T = \text{konstant})$$

$$\Delta S = c \cdot m \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{wenn } T \neq \text{konstant})$$

Ein Anwendungsbeispiel:



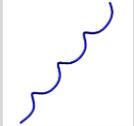
Myoglobin

Wärmedenaturation

85°C = 358 K

840 kJ/mol

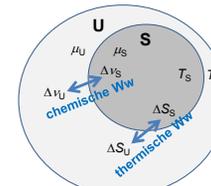
1 mol



$$\Delta S = \frac{840 \cdot 10^3 \cdot 1}{358} = 2350 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

6. Zweiter (2.) Hauptsatz der Thermodynamik: In einem isolierten System verlaufen spontane Prozesse nur in der Richtung des Ausgleichs der intensiven Größen.

Beispiel: Konzentrationsausgleich (Ausgleich des chemischen Potentials) zwischen System (S) und Umwelt (U)



$$\Delta E_S = -\Delta E_U \rightarrow \Delta E_S + \Delta E_U = 0$$

$$\Delta v_S = -\Delta v_U$$

$$\Delta E_S = \mu_S \cdot \Delta v_S + T \cdot \Delta S_S \rightarrow \Delta S_S = \frac{\Delta E_S - \mu_S \cdot \Delta v_S}{T}$$

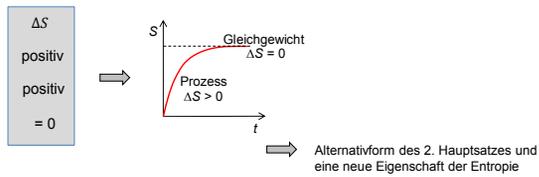
$$\Delta E_U = \mu_U \cdot \Delta v_U + T \cdot \Delta S_U \rightarrow \Delta S_U = \frac{\Delta E_U - \mu_U \cdot \Delta v_U}{T}$$

$$\Delta S = \Delta S_S + \Delta S_U = \frac{\Delta E_S - \mu_S \cdot \Delta v_S}{T} + \frac{\Delta E_U - \mu_U \cdot \Delta v_U}{T} = \frac{\Delta v_S}{T} \cdot (\mu_U - \mu_S)$$

- Voraussetzungen:
- stabile Wand \Rightarrow keine mechanische Ww
 - elektrische Ww wird vernachlässigt
 - thermisches Gleichgewicht: $T_S = T_U = T$

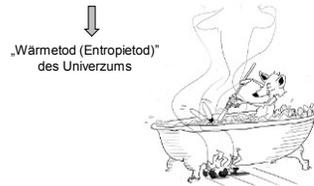
Alle Möglichkeiten:

	$(\mu_U - \mu_S)$	$\frac{\Delta v_S}{T}$	ΔS
$\mu_U < \mu_S$	negativ	negativ	positiv
$\mu_U > \mu_S$	positiv	positiv	positiv
$\mu_U = \mu_S$	= 0	= 0	= 0

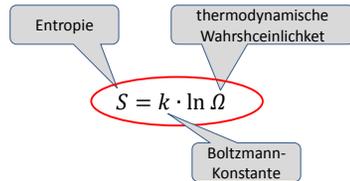


Zweiter (2.) Hauptsatz der Thermodynamik: In einem isolierten System verlaufen spontane Prozesse nur in der Richtung der Entropiezunahme.

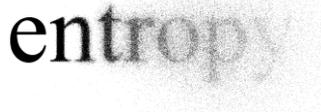
Entropie: Sie ist keine Erhaltungsgröße, sie wird in Ausgleichsprozessen produziert.



5



Die Entropie ist ein Maß für die „Unordnung“.

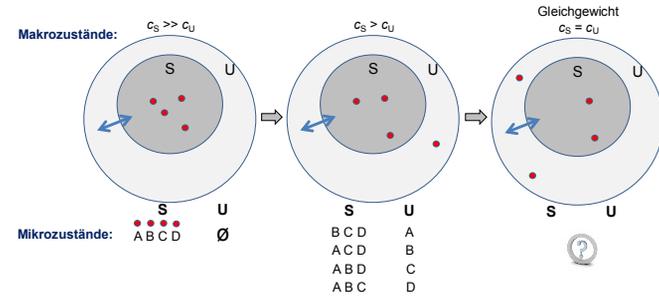


Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906) Physiker

7

7. Entropie (S) – statistische Definition:

Das gleiche Beispiel wie früher: Konzentrationsausgleich



Thermodynamische Wahrscheinlichkeit (Ω): Anzahl der zu einem Makrozustand gehörenden Mikrozustände

$$\Omega = \frac{1}{4} \xrightarrow{\text{red arrow}} 6$$

- In dieser Richtung nehmen zu: ✓ Ω
- ✓ Entropie
 - ✓ „Unordnung“
 - ✓ Unsicherheit und Informationsgehalt eines Experimentes

6

Z. B. Experiment: Lokalisation eines zufällig gewählten Moleküls (Z. B. Wo ist Molekül C?)
 2 mögliche Ergebnisse (Ausgänge, Ereignisse): > Im System (S)
 > In der Umwelt (U)

Ereignis	S	U	S	U	S	U
p_i	1	0	0,75	0,25	0,5	0,5
$H = \sum p_i \cdot \log_2 \left(\frac{1}{p_i} \right)$	0 bit		0,811 bit		1 bit	

Informationsgehalt des Experimentes

8

8. Thermodynamische Potenzialfunktionen

Für die Beschreibung von Prozessen bei speziellen Bedingungen

- Innere Energie (E)

- Enthalpie (H): $H = E + pV$

Im Spezialfall:

- $p = \text{konstant}$
- chemische und elektrische Arbeit werden vernachlässigt

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta E + \Delta(pV) = \Delta E + \cancel{\Delta p \cdot V} + p \cdot \Delta V = \\ &= -p \cdot \Delta V + T \Delta S + p \cdot \Delta V = T \Delta S = Q_p \end{aligned}$$

- Freie Energie (F): $F = E - TS$

Im Spezialfall:

- $T = \text{konstant}$
- $V = \text{konstant}$
- elektrische Arbeit wird vernachlässigt

$$\Delta F = \mu \Delta v = W_{\text{chem}} \quad \text{Bei spontanen Prozessen: } \Delta F < 0$$

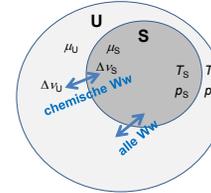
- Freie Enthalpie (G): $G = E + pV - TS = H - TS$

Im Spezialfall:

- $T = \text{konstant}$
- $p = \text{konstant}$
- elektrische Arbeit wird vernachlässigt

$$\Delta G = \mu \Delta v = W_{\text{chem}} \quad \text{Bei spontanen Prozessen: } \Delta G < 0$$

Beispiel: Konzentrationsausgleich (Ausgleich des chemischen Potentials) zwischen System (S) und Umwelt (U)



Voraussetzungen:

- thermisches Gleichgewicht: $T_S = T_U = T$
- mechanisches Gleichgewicht: $p_S = p_U = p$
- elektrische Ww wird vernachlässigt

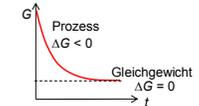
$$\Delta v_S = -\Delta v_U$$

$$\Delta G_S = \mu_S \cdot \Delta v_S$$

$$\Delta G_U = \mu_U \cdot \Delta v_U$$

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_U = \Delta v_U \cdot (\mu_U - \mu_S)$$

		$(\mu_U - \mu_S)$	Δv_U	ΔG
Alle Möglichkeiten:	$\mu_U < \mu_S$	negativ	positiv	negativ
	$\mu_U > \mu_S$	positiv	negativ	negativ
	$\mu_U = \mu_S$	= 0	= 0	= 0



⇒ Alternativform des 2. Hauptsatzes

Zweiter (2.) Hauptsatz der Thermodynamik: In einem isolierten System verlaufen spontane Prozesse (bei $T = \text{konstant}$ und $p = \text{konstant}$) nur in der Richtung der minimalen freien Enthalpie.

10

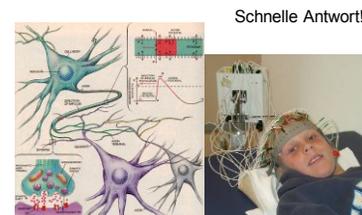
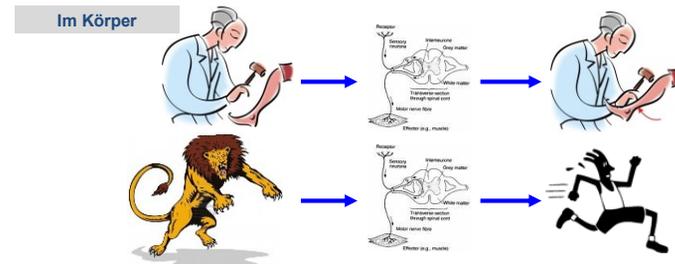
Ergänzung zu den Transportprozessen

+ Informationstransport

Körper ↔ Umwelt



11



Schnelle Antwort!

Diffusion?

Wärmeleitung?

Strömung?

Elektrischer Strom?

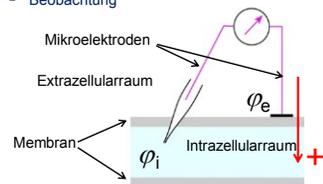


12

I. Membranpotential

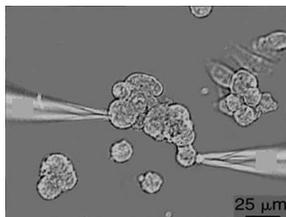
1. Ruhepotential

- Beobachtung



$$\Delta\phi = \phi_i - \phi_e < 0$$

Zelle	$\Delta\phi_m$ (mV)
Tintenfisch-Riesenaxon	-62
Froschmuskel	-92
Rattenmuskel	-92



Bezeichnungen: $\Delta\phi$, $\Delta\phi_m$, ϕ , U , U_m , E , ...

13

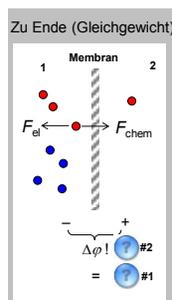
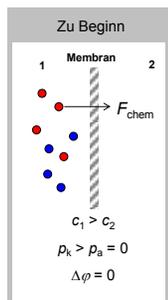
Erklärung

Inhomogene Ionenverteilung:

Zelle	Intrazelluläre Konzentration (mmol/l)			Extrazelluläre Konzentration (mmol/l)		
	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻
Tintenfisch-Riesenaxon	72	345	61	455	10	540
Froschmuskel	20	139	3,8	120	2,5	120
Rattenmuskel	12	180	3,8	150	4,5	110

14

2. Die Permeabilität für das eine Ion ist Null, z. B. $p_a = 0$



#1

Elektrochemisches Potenzial (J/mol):

$$\mu_e = \mu + F \cdot \phi$$

Im Gleichgewicht:

$$\mu_{e1} = \mu_{e2}$$

#2

Nernst-Gleichung:

$$\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

- Kation (k)
- Anion (a)

Zur Erinnerung

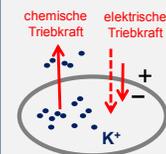
15

Erklärung

Inhomogene Ionenverteilung:

Zelle	Intrazelluläre Konzentration (mmol/l)			Extrazelluläre Konzentration (mmol/l)		
	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻
Tintenfisch-Riesenaxon	72	345	61	455	10	540
Froschmuskel	20	139	3,8	120	2,5	120
Rattenmuskel	12	180	3,8	150	4,5	110

Zum Beispiel: K⁺-Ionen und Tintenfisch-Riesenaxon



Sind die K⁺-Ionen im Gleichgewicht?

Gleichgewichtspotenzial (Nullstrompotenzial) für K⁺:

$$\Delta\phi_{eq} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c_i}{c_e} = -\frac{8,31 \cdot 293}{96500} \ln \frac{345}{10} = -0,089 \text{ V} = -89 \text{ mV}$$

Das gemessene Membranpotential: $\Delta\phi_m = -62 \text{ mV}$

⇒ kein Gleichgewicht! Ständiger K⁺-Ausstrom!

16

Zelle	Aus der Nernst-Gleichung: $\Delta\varphi_{eq}$ (mV)			$\Delta\varphi_m$ (mV)
	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	
Tintenfisch-Riesanaxon	+46	-89	-55	-62
Froschmuskel	+45	-101	-87	-92
Rattenmuskel	+64	-93	-85	-92

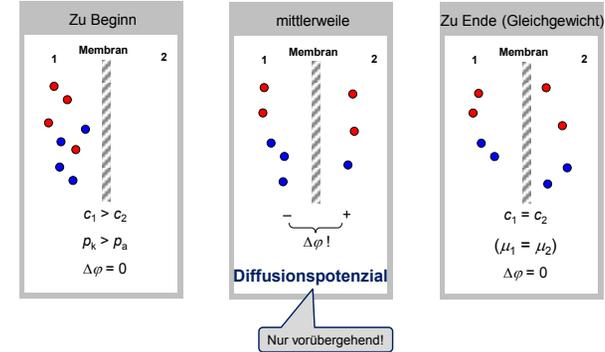
Es gibt kein Gleichgewicht!
Ständiger K⁺-Ausstrom, Na⁺-Einstrom, und Cl⁻-Ausstrom!

- Die Stärke der Stromes hängt
- von der Abweichung zwischen $\Delta\varphi_{eq}$ und $\Delta\varphi_m$
 - von der Permeabilität der Membran für das Ion

Diffusion von Ionen durch eine Membran (zwei Spezialfälle)

einwertige Ionen: ● Kation (k) ● Anion (a)

1. Die Permeabilitätswerte sind unterschiedlich, z. B. $p_k > p_a$



Zur Erinnerung

- Transportmodell** Ständige Diffusion von Ionen mit unterschiedlichen Permeabilitäten
⇒ Diffusionspotential
⇒ Rücktransport (aktiv)

Goldman-Hodgkin-Katz-Gleichung:

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{p_{Na}c_{Na}^i + p_Kc_K^i + p_{Cl}c_{Cl}^e}{p_{Na}c_{Na}^e + p_Kc_K^e + p_{Cl}c_{Cl}^i}$$

Vereinfachte GHK-Gleichung:

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{pc_{Na}^i + c_K^i}{pc_{Na}^e + c_K^e}$$

	p	φ (gerechnet) (mV)	φ (gemessen) (mV)
Tintenfisch-Riesanaxon	0,04	-63	≈ -62
Froschmuskel	0,01	-91	≈ -92