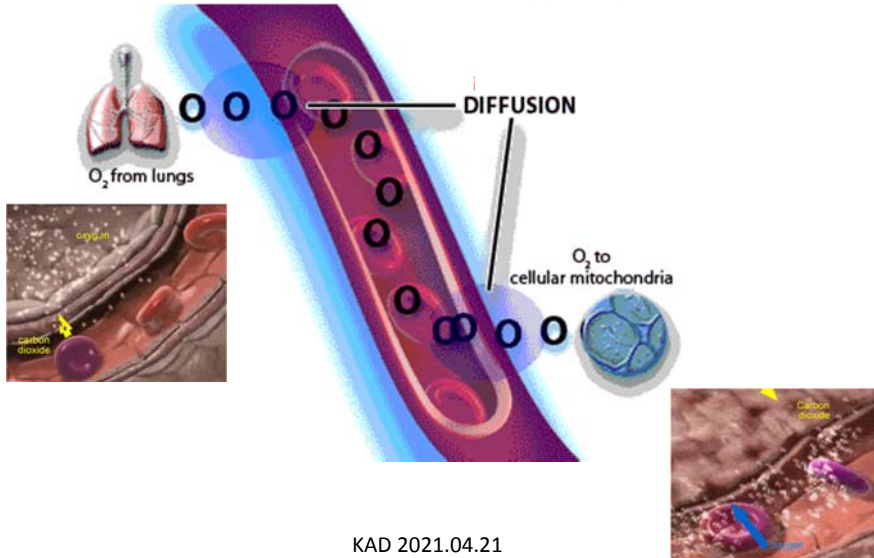


Transportprozesse 2. Diffusion (Stofftransport)



1

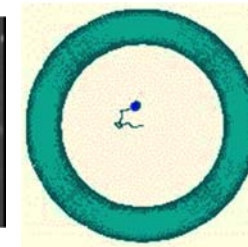
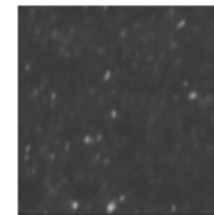


Diffusion:
Tendenz zur gleichmäßigen Verteilung von Molekülen durch die thermische Bewegung

Grundvoraussetzung: thermische Molekularbewegung

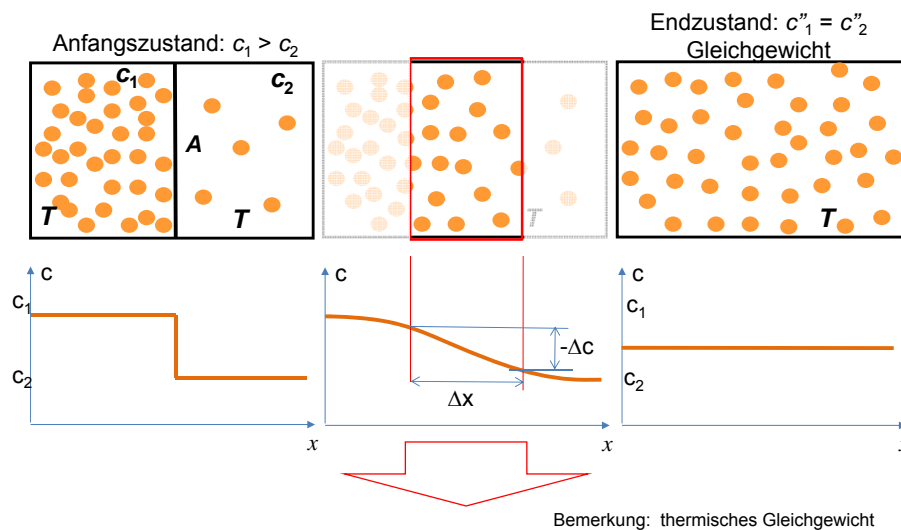
brownsche Bewegung

Molekularbewegung



2

Diffusion:
Tendenz zur gleichmäßigen Verteilung von Molekülen durch die thermische Bewegung

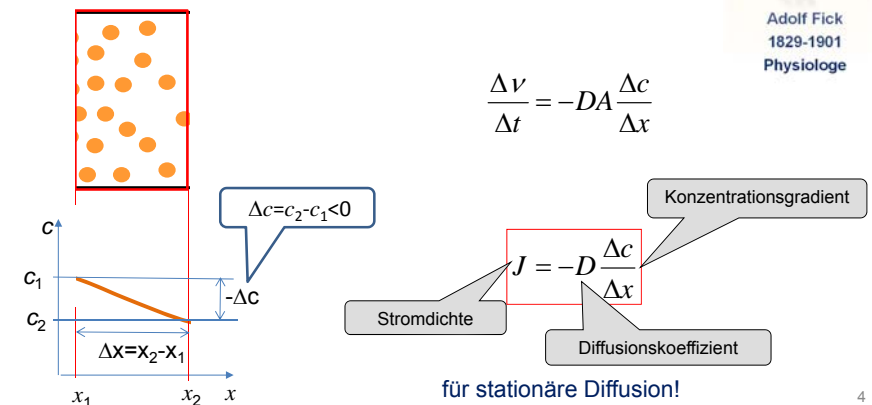


3

Grundbegriffe

- Stoffstromstärke (I): $I = \frac{\Delta v}{\Delta t} \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right)$
- Stoffstromdichte (J): $J = \frac{\Delta v}{A \cdot \Delta t} \left(\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \right)$
- stationäre Diffusion: zeitlich konstant

Transportgesetz – 1. Ficksches Gesetz



4

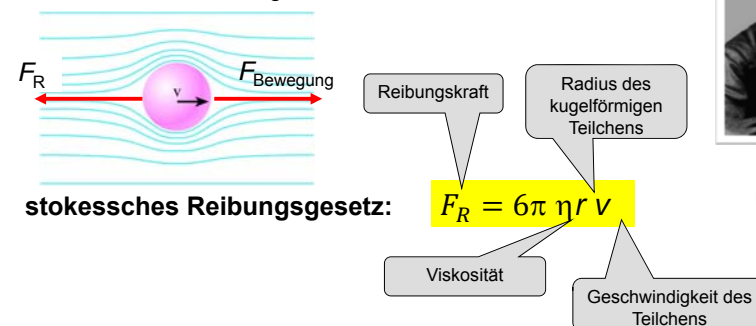
Analogie

	Was wurde transportiert?	Stärke?	Was treibt den Transport?	Zusammenhang?
Volumen-transport	V	$J_V = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t}$	p	$J_V = -\frac{R^2}{8\eta} \frac{\Delta p}{\Delta l}$
Stoff-transport	v	$J_v = \frac{\Delta v}{A \cdot \Delta t}$	c	$J_v = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$

5

Bewegung von Teilchen in reellen Flüssigkeiten

bei kleineren Geschwindigkeiten:



G. G. Stokes
1819-1903
Mathematiker
Physiker

bei gleichförmiger Bewegung:

$$F_{\text{Bewegung}} = F_R$$

Beweglichkeit (u) eines Teilchens: $u = \frac{v}{F_{\text{Bewegung}}} \Rightarrow u = \frac{1}{6\pi \eta r}$

6

Diffusionskoeffizient:

Beweglichkeit des Teilchens

Temperatur

$$D = ukT$$

☐ stoffspezifisch

- diffundierendes Molekül – Größe
- Medium (η) – Form

☐ temperaturabhängig

Stokes-Gleichung $F = 6\pi\eta r v$ $u = \frac{1}{6\pi\eta r}$

Einstein-Stokes-Gleichung

Diffusionskoeffizient von kugelförmigen Teilchen

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

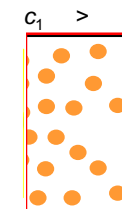
Viskosität des Mediums

Radius des Teilchens

Diffundierendes Teilchen (Molmasse)	Medium	D (m ² /s)
H ₂ (2)	Luft	$6,4 \cdot 10^{-5}$
O ₂ (32)	Luft	$2 \cdot 10^{-5}$
CO ₂ (44)	Luft	$1,8 \cdot 10^{-5}$
H ₂ O (18)	Wasser	$2,2 \cdot 10^{-9}$
O ₂ (32)	Wasser	$1,9 \cdot 10^{-9}$
Glyzin (75)	Wasser	$0,9 \cdot 10^{-9}$
Serum Albumin (69 000)	Wasser	$6 \cdot 10^{-11}$
Tropomyosin (93 000)	Wasser	$2,2 \cdot 10^{-11}$
Tabakmosaikvirus (40 000 000)	Wasser	$4,6 \cdot 10^{-12}$

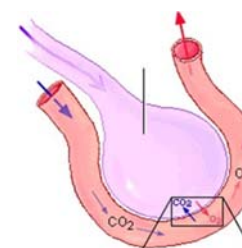
7

Stationäre Diffusion?

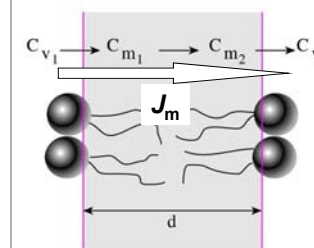


Beispiele, wo die Diffusion ist mit einer guten Annäherung stationär:

O₂ Transport von Lunge ins Blut

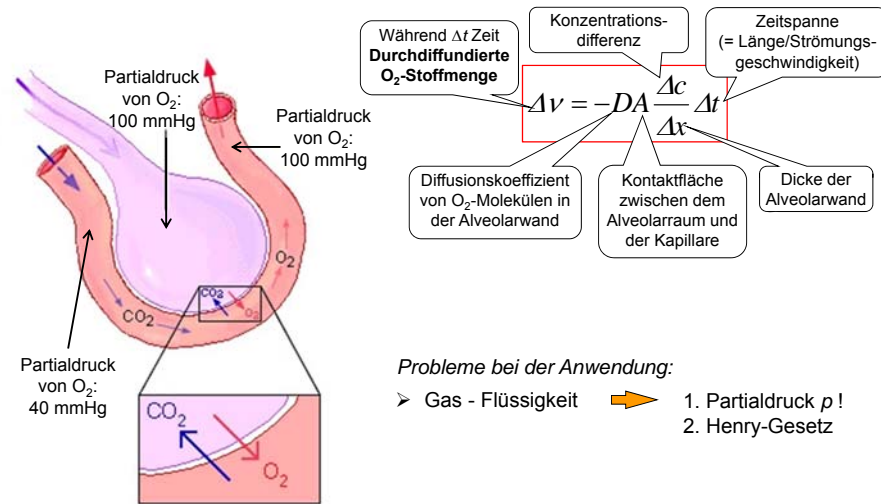


Diffusion durch die Zellmembran



8

O₂-Diffusion von Lunge ins Blut (Anwendung des 1. Fickschen Gesetzes)



Probleme bei der Anwendung:

- Gas - Flüssigkeit ➔ 1. Partialdruck p
- 2. Henry-Gesetz

Anwendung des 1. Fickschen Gesetzes für

9

Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten

Henry-Gesetz:

$$c = k_H \cdot p$$

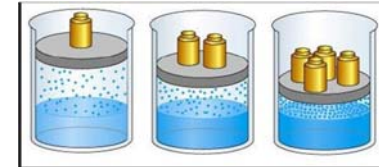
Partialdruck im Gas

Konzentration in der Lösung

Löslichkeitskoeffizient oder Henry-Konstante

Voraussetzungen:

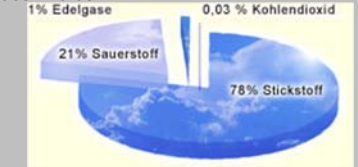
- Gleichgewicht
- dünne Lösung
- keine chemische Reaktion



z. B. bei 25°C:

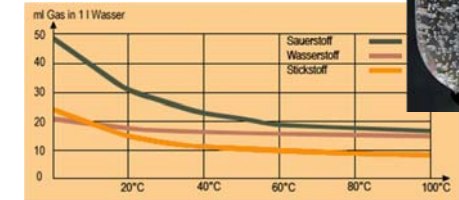
Gas	$k_H \left(\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{kPa}} \right)$
O ₂	$1,26 \cdot 10^{-5}$
N ₂	$0,64 \cdot 10^{-5}$
CO ₂	$33,2 \cdot 10^{-5}$

Der Partialdruck entspricht dem Druck, den eine einzelne Gaskomponente eines Gasgemisches bei alleinigem Vorhandensein im betreffenden Volumen ausüben würde.



Gesamtdruck: $p = 101 \text{ kPa} = 760 \text{ mmHg}$, daraus der Partialdruck von O₂: $p_{\text{O}_2} = 21,2 \text{ kPa} = 160 \text{ mmHg}$

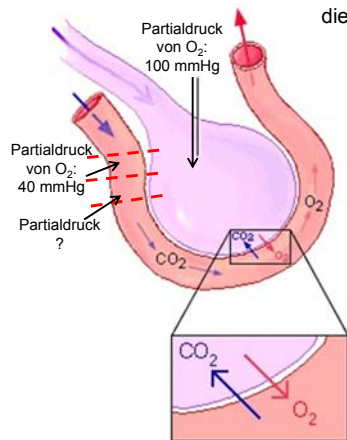
Temperaturabhängigkeit:



10

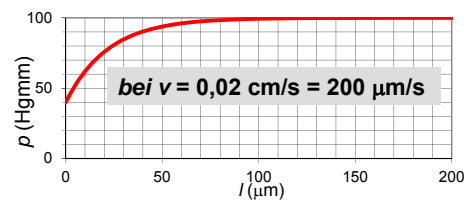
Partialdruck im Blut

Die Kapillare wird auf so kleine Abschnitte aufgeteilt, dass innerhalb eines Abschnittes der Partialdruck schon als konstant betrachtet werden kann. Das 1. ficksche Gesetz wird dann für diese Abschnitte nacheinander verwendet.



Bei welcher Blutgeschwindigkeit wird das Blut mit O₂ gesättigt?

O₂-Aufnahme in den Alveolarkapillaren



Membran \approx Wasser

11

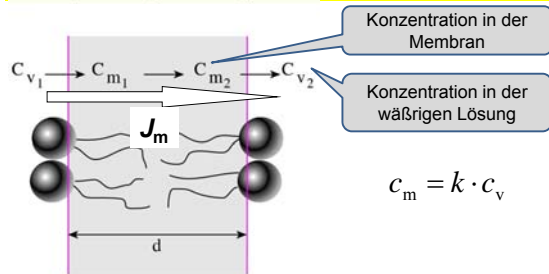
Kontinuitätsgleichung im Blutkreislauf



Gefäß	Aorta	Arterien	Arteriolen	Kapillaren	Venolen	Venen	Hohlvenen
A (cm ²)	4,5	20	400	4500	4000	40	18
v (cm/s)	23	5	0,25	0,022	0,025	2,5	6

12

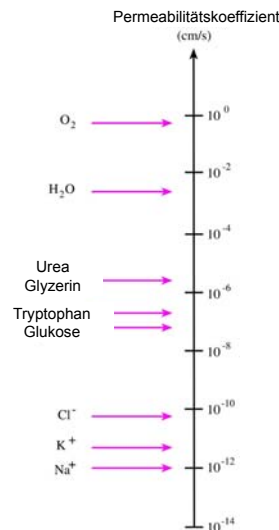
Diffusion durch die Zellmembran (passiver Transport)



➤ 1. Ficksches Gesetz:

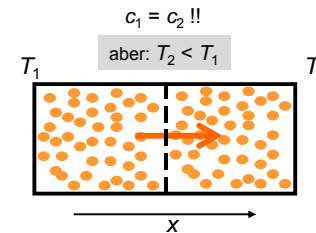
$$J_m = -D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x} = -D \cdot \frac{c_{m2} - c_{m1}}{d} = -D \cdot k \cdot \frac{c_{v2} - c_{v1}}{d} = -p(c_{v2} - c_{v1})$$

Permeabilitätskoeffizient (m/s)



13

Diffusion in Falle des thermischen Nichtgleichgewichtes:

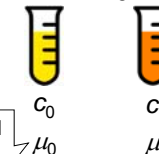


Temperaturinhomogenitäten können zur Diffusion führen. Man braucht also zur allgemeineren Beschreibung der Diffusion statt der Konzentration eine Größe, die einerseits die Konzentration, andererseits aber auch die Temperatur enthält.

Konzentration (c) \Rightarrow chemisches Potenzial (μ)

chemisches Potenzial für Lösungen:

Referenzlösung



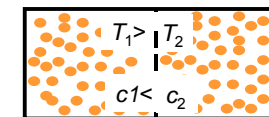
Normalpotenzial als Bezugswert μ_0

μ ?

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{c}{c_0} \quad [\mu] = \frac{J}{mol}$$

Die Triebkraft der Diffusion im Allgemeinen: $-\frac{\Delta \mu}{\Delta x}$

Endzustand der Diffusion (kein Stoffstrom) beim thermischen Nichtgleichgewicht:



14

Analogie

	Was wurde transportiert?	Stärke?	Was treibt den Transport?	Zusammenhang?
Volumen-transport	V	$J_V = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t}$	p	$J_V = -\frac{R^2}{8\eta} \frac{\Delta p}{\Delta l}$
Stoff-transport	v	$J_v = \frac{\Delta v}{A \cdot \Delta t}$	$[c]$ $\left(-\frac{\Delta c}{\Delta x}\right)$ μ $\left(-\frac{\Delta \mu}{\Delta x}\right)$	$J_v = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$

15

Das 2. Ficksche Gesetz

Allgemeine Beschreibung der Diffusion $c(x, t)$

$$D \frac{\Delta \left(\frac{\Delta c}{\Delta x} \right)}{\Delta x} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

anschaulichere Form

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}$$

exakte mathematische Form

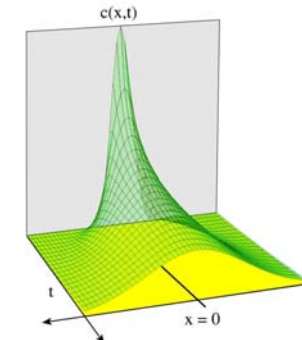
- Partielle Differenzialgleichung zweiter Ordnung
- Lösung: die Funktion $c(x, t)$

Beispiele für Lösungen:

Für eindimensionale Diffusion:

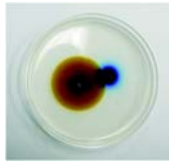
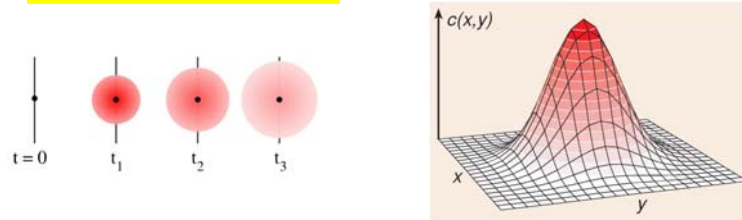
$$c(x) = \frac{c_0 \Delta x}{\sqrt{2\pi\sigma_x^2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma_x^2}}$$

$$\sigma_x = \sqrt{2Dt}$$



16

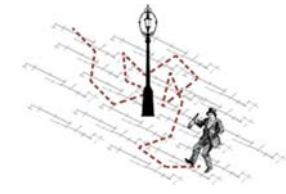
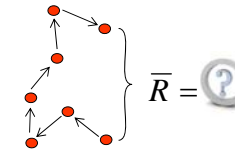
Für zweidimensionale Diffusion:



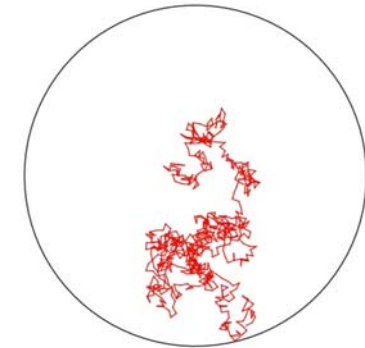
Siehe noch Praktikum!

17

Diffusion als Random Walk

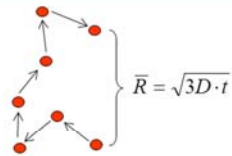


$$\bar{R} = \sqrt{3D \cdot t}$$



18

Welcher Transportprozess ist „schneller“ für O₂-Transport?



Geschwindigkeit der Blutströmung:

Gefäß	Kapillaren
A (cm ²)	4500
v (cm/s)	0,022

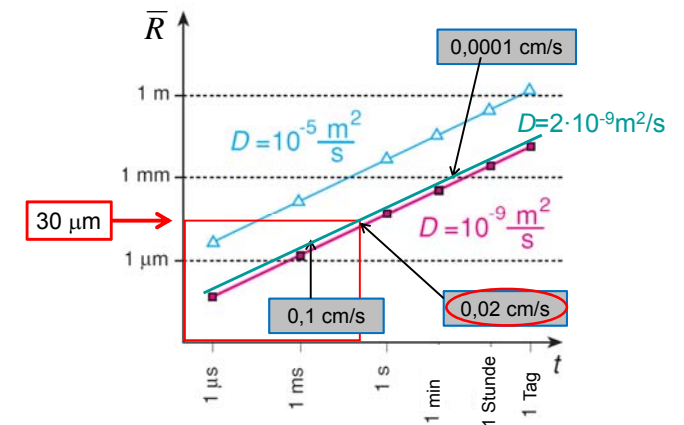
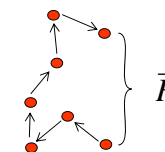
$$\bar{R} = \sqrt{3D \cdot t} \quad D = 2 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

σ_x	t	Durchschnittliche Geschwindigkeit der Diffusion
1 μm		
30 μm	0,15 s	0,2 mm/s
1 cm	4,6 h	0,0006 mm/s
1 m	5,3 J	≈ 0

19

Zusammenfassend über die „Schnelligkeit“ der Diffusion

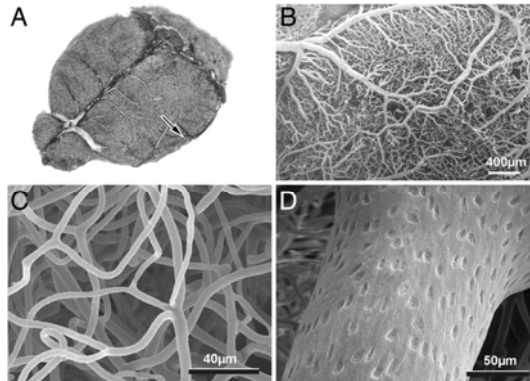
Gefäß	Kapillaren
A (cm ²)	4500
v (cm/s)	0,022



20

Welcher Transportprozess ist „schneller“ für O₂-Transport?

- bis 30 µm : Diffusion
- über 30 µm : Blutströmung



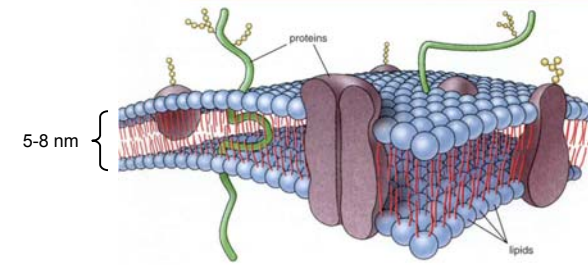
(C) SEM image of cortical capillaries. Capillary diameters range from 4 to 6 µm and intercapillary distances are ≈30 µm.

Altered morphology and 3D architecture of brain vasculature in a mouse model for Alzheimer's disease
Eric P. Meyer, Alexandra Ulmann-Schuler, Matthias Staufenbiel, and Thomas Krucker
PNAS March 4, 2008 105 (9) 3587-3592; <https://doi.org/10.1073/pnas.0709788105>

21

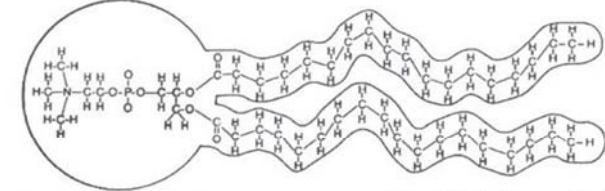
Anwendungen:

Diffusion in Membranen



Beispiel

Ein Phospholipidmolekül: Phosphatidylcholin

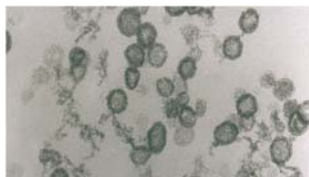
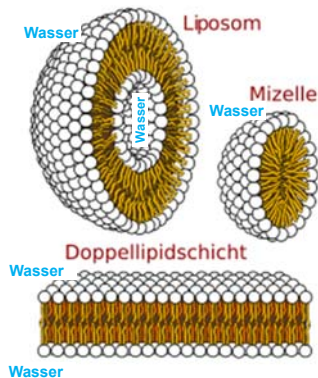


Polarer, hydrophiler Kopf

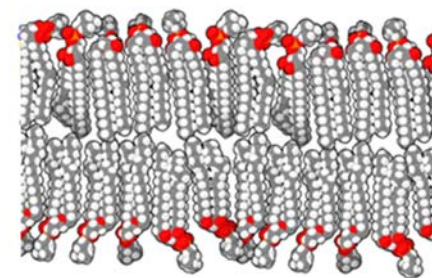
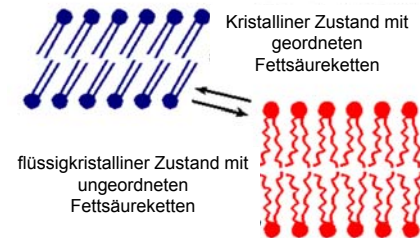
Apolare, hydrophobe Schwänze

22

Zur Erinnerung: Lyotrope Flüssigkristalle



Phasenübergang in der Lipiddoppelschicht

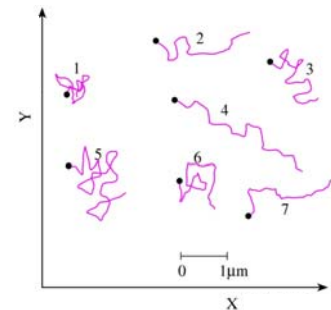
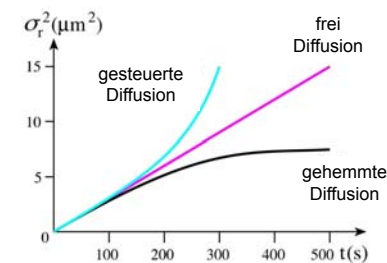
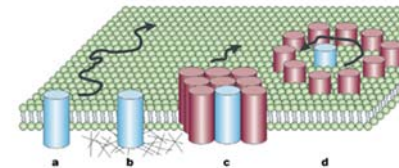


$$\eta_{\text{Gel}} > \eta_{\text{Fluid}} \gg \eta_{\text{Wasser}}$$

23

Laterale Diffusion in Membranen

Messung z. B. durch SPT (single particle tracking)



Lipide (mobiler Anteil >90%):
 $D_{\text{lateral}} \approx 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$

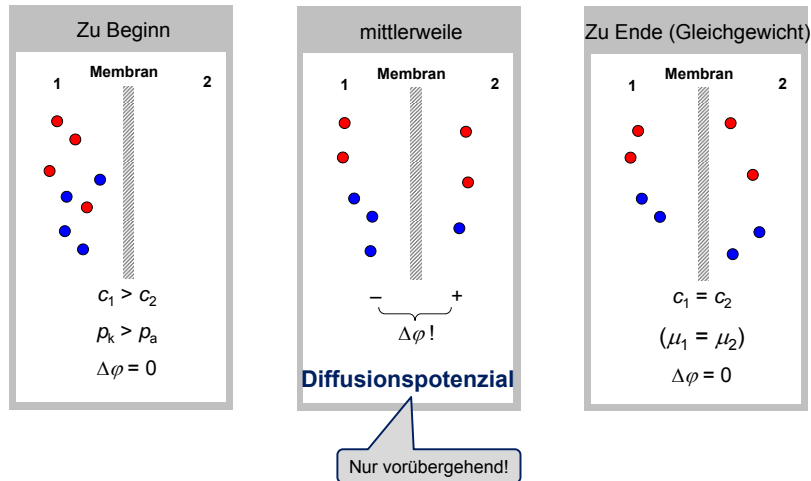
Proteine (mobiler Anteil 10-90%):
 $D_{\text{lateral}} \approx 10^{-13} - 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$

24

Diffusion von Ionen durch eine Membran (zwei Spezialfälle)

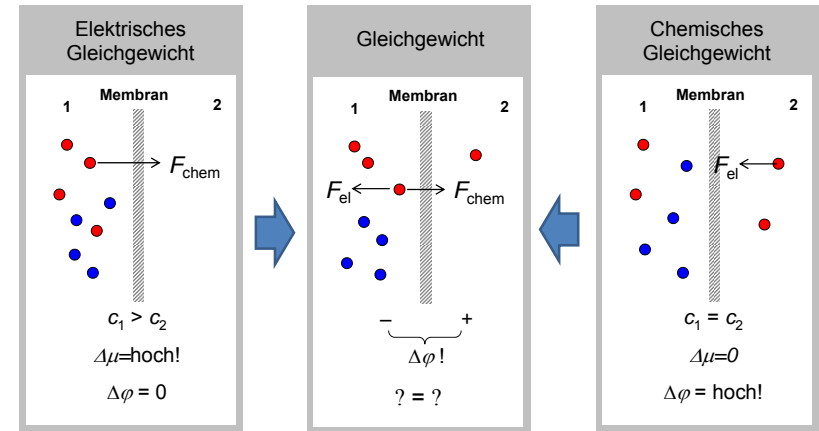
einwertige Ionen: ● Kation (k) ● Anion (a)

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



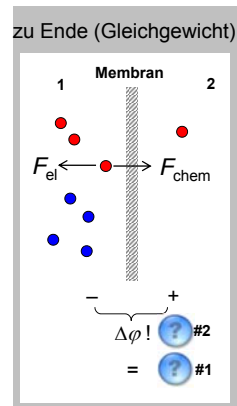
25

2. Die Permeabilität eines Ions ist Null, z. B. $p_a = 0$



● Kation (k)
 ● Anion (a)

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



● Kation (k)
 ● Anion (a)

#1

elektrochemisches Potenzial (J/mol):

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

im Gleichgewicht:

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

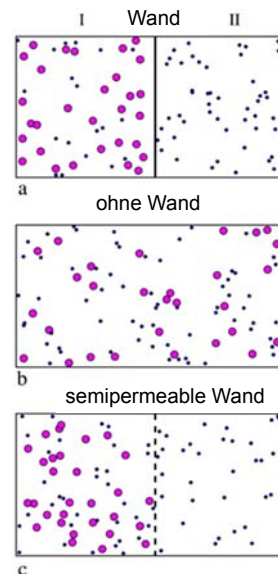
#2

Nernst-Gleichung:

$$\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

27

Eine weitere Anwendung: Osmose



Lehrbuch III./2.2.1

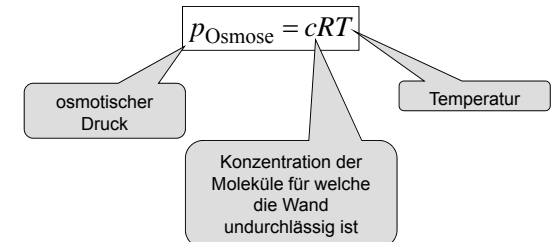


Bohnen trocken und im Wasser



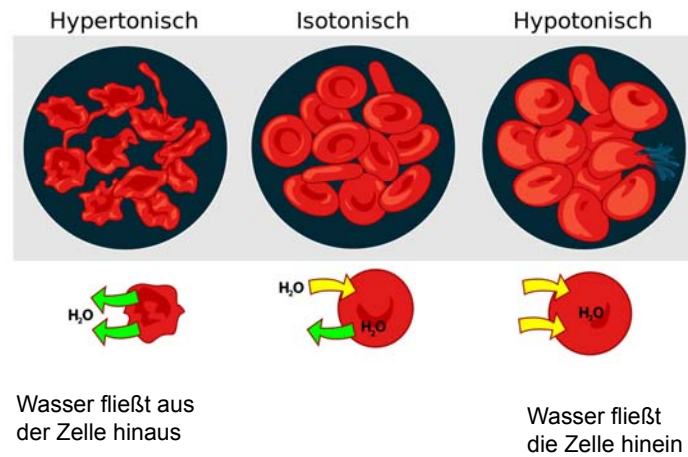
J. H. van't Hoff
 1852-1911
 Chemiker

Van't Hoff-Gesetz
 für verdünnte Lösungen und für Gase



28

Isotonisch sind zwei Lösungen, wenn ihre osmotische Druckwerte gleich groß sind



Auf Osmose basierende Behandlungsmethode

Hämodialyse (Blutreinigung)

die Entfernung von Flüssigkeit und gelösten Molekülen aus dem extrakorporal zirkulierenden Blut über Filtersysteme, die eine semipermeable Membran enthalten

