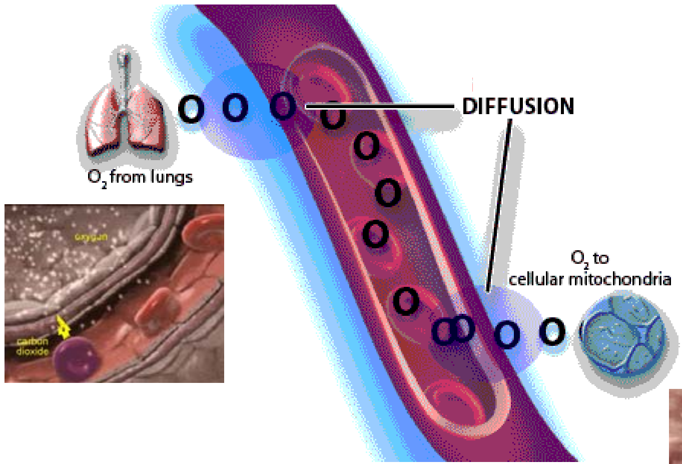
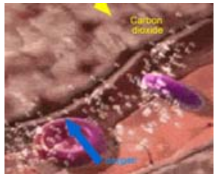
Transportprozesse 2. Diffusion (Stofftransport)





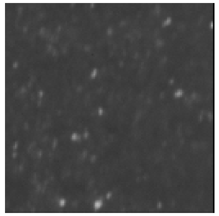
KAD 2022.03.29

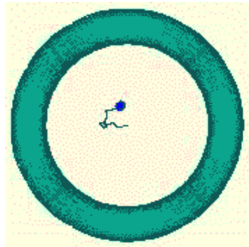
Diffusion:
Tendenz zur gleichmäßigen Verteilung von Molekülen durch die thermische Bewegung

Grundvoraussetzung: thermische Molekularbewegung

brownsche Bewegung

Molekularbewegung

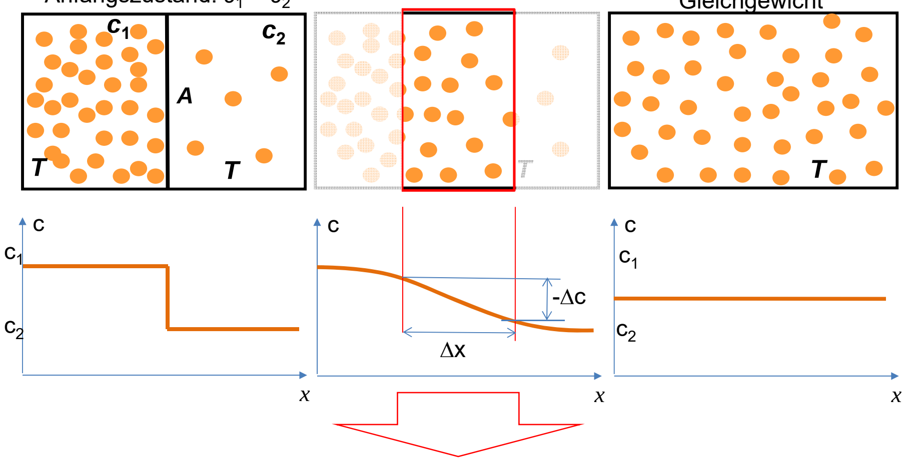




Diffusion:
Tendenz zur gleichmäßigen Verteilung von Molekülen durch die thermische Bewegung

Anfangszustand: $c_1 > c_2$

Endzustand: $c''_1 = c''_2$
Gleichgewicht



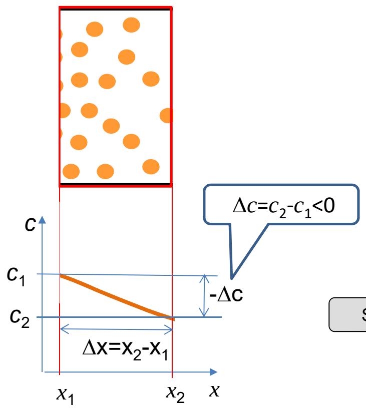
Bemerkung: thermisches Gleichgewicht

Grundbegriffe

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

Adolf Fick
1829-1901
Physiologe

Transportgesetz — 1. ficksches Gesetz



$$\frac{\Delta \nu}{\Delta t} = -DA\frac{\Delta c}{\Delta x}$$

Konzentrationsgradient

$$\boxed{J = -D\frac{\Delta c}{\Delta x}}$$

Stromdichte

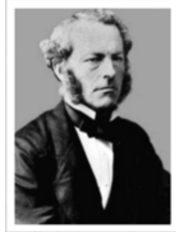
Diffusionskoeffizient

für stationäre Diffusion!

Analogie

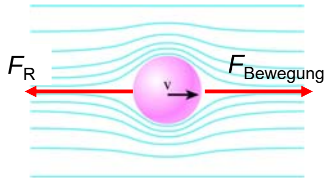
	Was wurde transportiert?	Stärke?	Was treibt den Transport?		Zusammenhang?
Volumen-transport	V	$J_V = \dfrac{\Delta V}{A \cdot \Delta t}$	p	$-\dfrac{\Delta p}{\Delta l}$	$J_V = -\dfrac{R^2}{8\eta}\dfrac{\Delta p}{\Delta l}$
Stoff-transport	ν	$J_\nu = \dfrac{\Delta \nu}{A \cdot \Delta t}$	c	$-\dfrac{\Delta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

Bewegung von Teilchen in reellen Flüssigkeiten



G. G. Stokes
1819-1903
Mathematiker
Physiker

bei kleineren Geschwindigkeiten:



Reibungskraft

Radius des kugelförmigen Teilchens

stokessches Reibungsgesetz: $F_R = 6\pi\,\eta r\,v$

Viskosität

Geschwindigkeit des Teilchens

bei gleichförmiger Bewegung: $F_{\text{Bewegung}} = F_R$

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

Diffusionskoeffizient:

Beweglichkeit des Teilchens

Temperatur

$$D = ukT$$

- stoffspezifisch
  - diffundierendes Molekül
    - Größe
    - Form
  - Medium (η)
- temperaturabhängig

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

Einstein-Stokes-Gleichung

Temperatur

Diffusionskoeffizient von kugelförmigen Teilchen $\quad D = \dfrac{kT}{6\pi\eta r}$

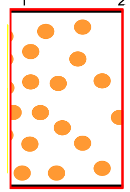
Viskosität des Mediums

Radius des Teilchens

Diffundierendes Teilchen (Molmasse)	Medium	D (m²/s)
H_2 (2)	Luft	$6{,}4\cdot10^{-5}$
O_2 (32)	Luft	$2\cdot10^{-5}$
CO_2 (44)	Luft	$1{,}8\cdot10^{-5}$
H_2O (18)	Wasser	$2{,}2\cdot10^{-9}$
O_2 (32)	Wasser	$1{,}9\cdot10^{-9}$
Glyzin (75)	Wasser	$0{,}9\cdot10^{-9}$
Serum Albumin (69 000)	Wasser	$6\cdot10^{-11}$
Tropomiozin (93 000)	Wasser	$2{,}2\cdot10^{-11}$
Tabakmosaik-virus (40 000 000)	Wasser	$4{,}6\cdot10^{-12}$

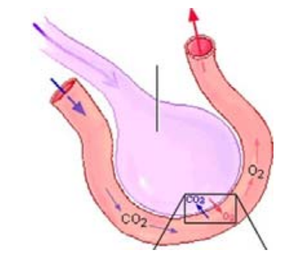
Stationäre Diffusion?

$c_1 > c_2$

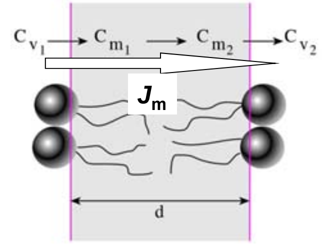


Beispiele, wo die Diffusion ist mit einer guten Annäherung stationär:

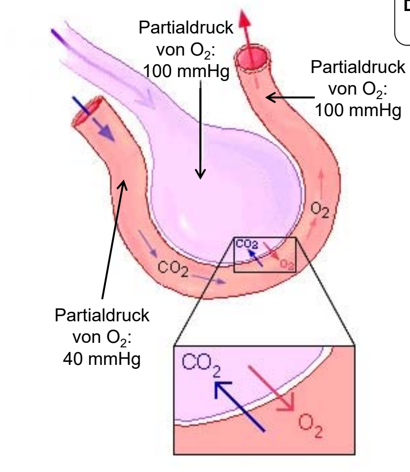
O_2 Transport von Lunge ins Blut



Diffusion durch die Zellmembran



O_2-Diffusion von Lunge ins Blut (Anwendung des 1. Fickschen Gesetzes)



$$\Delta v = -DA\frac{\Delta c}{\Delta x}\Delta t$$

- Δv: Während Δt Zeit **Durchdiffundierte O_2-Stoffmenge**
- Δc: Konzentrations-differenz
- Δt: Zeitspanne (= Länge/Strömungs-geschwindigkeit)
- D: Diffusionskoeffizient von O_2-Molekülen in der Alveolarwand
- A: Kontaktfläche zwischen dem Alveolarraum und der Kapillare
- Δx: Dicke der Alveolarwand

Probleme bei der Anwendung:

- Gas - Flüssigkeit ➡ 1. Partialdruck p !
  2. Henry-Gesetz

Anwendung des 1.
Fickschen Gesetzes für

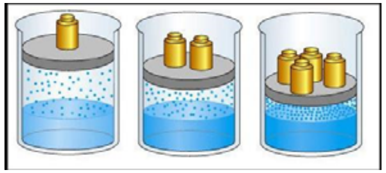
Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten

Henry-Gesetz:

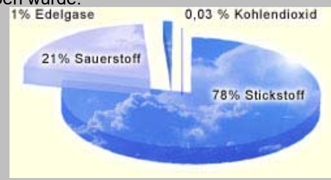
$$c = k_H \cdot p$$

- c: Konzentration in der Lösung
- p: Partialdruck im Gas
- k_H: Löslichkeitskoeffizient oder Henry-Konstante

Voraussetzungen:
- Gleichgewicht
- dünne Lösung
- keine chemische Reaktion



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

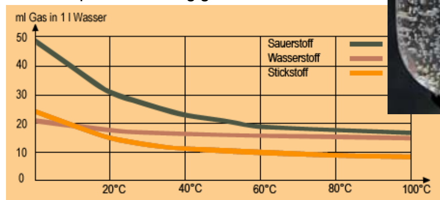


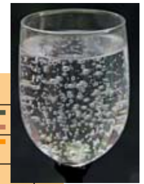
Gesamtdruck: p = 101 kPa = 760 mmHg, daraus der Partialdruck von O_2: p_{O2} = 21,2 kPa = 160 mmHg

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	$33{,}2 \cdot 10^{-5}$

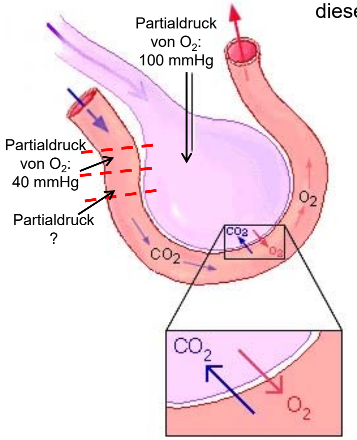
Temperaturabhängigkeit:





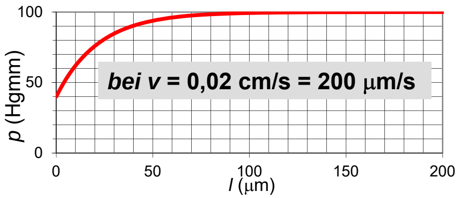
Partialdruck im Blut

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 O_2 gesättigt?

O_2-Aufnahme in den Alveolarkapillaren

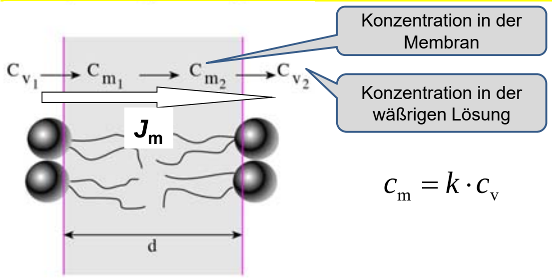


Membran ≈ Wasser

Kontinuitätsgleichung im Blutkreislauf

Gefäß	Aorta	Arterien	Arteriolen	Kapillaren	Venolen	Venen	Hohlvenen
A (cm²)	4,5	20	400	4500	4000	40	18
v (cm/s)	23	5	0,25	0,022	0,025	2,5	6

Diffusion durch die Zellmembran (passiver Transport)



$$c_m = k \cdot c_v$$

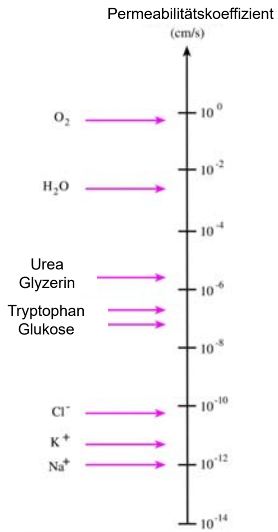
- 1. ficksches Gesetz:

$$J_m = -D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x} = -D \cdot \frac{c_{m2} - c_{m1}}{d} =$$

$$= -D \cdot k \cdot \frac{c_{v2} - c_{v1}}{d} = -p(c_{v2} - c_{v1})$$

$$J_m = -p(c_{v2} - c_{v1})$$

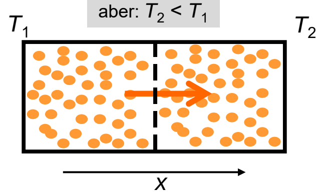
Permeabilitätskoeffizient (m/s)



Diffusion in Falle des thermisches Nichtgleichgewichtes:

$c_1 = c_2$!!

aber: $T_2 < T_1$



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

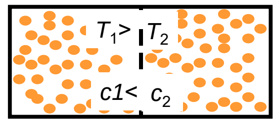
c_0 $\quad$ c

Normalpotenzial als Bezugswert $\quad \mu_0 \quad \mu\,?$

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

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

Endzustand der Diffusion (kein Stoffstrom) beim thermischen Nichtgleichgewicht:



Analogie

	Was wurde transportiert?	Stärke?	Was treibt den Transport?		Zusammenhang?
Volumen-transport	V	$J_V = \dfrac{\Delta V}{A \cdot \Delta t}$	p	$-\dfrac{\Delta p}{\Delta l}$	$J_V = -\dfrac{R^2}{8\eta}\dfrac{\Delta p}{\Delta l}$
Stoff-transport	ν	$J_\nu = \dfrac{\Delta \nu}{A \cdot \Delta t}$	c μ	$-\dfrac{\Delta c}{\Delta x}$ $-\dfrac{\Delta \mu}{\Delta x}$	$J_\nu = -D\dfrac{\Delta c}{\Delta x}$

Das 2. ficksche Gesetz

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

anschaulichere Form

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

exakte mathematische Form

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

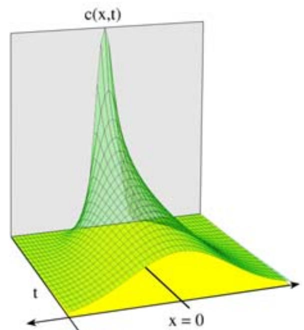
- Partielle Differenzialgleichung zweiter Ordnung
- Lösung: die Funktion $c(x, t)$

Beispiele für Lösungen:

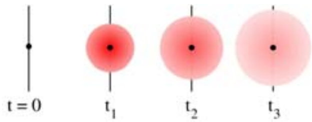
Für eindimensionale Diffusion:

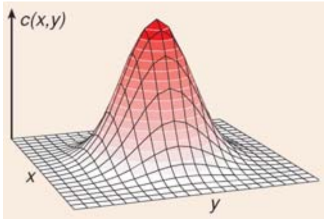
$$c(x) = \frac{c_0 \Delta x}{\sqrt{2\pi\sigma_x^2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma_x^2}}$$

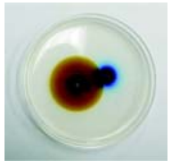
$$\sigma_x = \sqrt{2Dt}$$

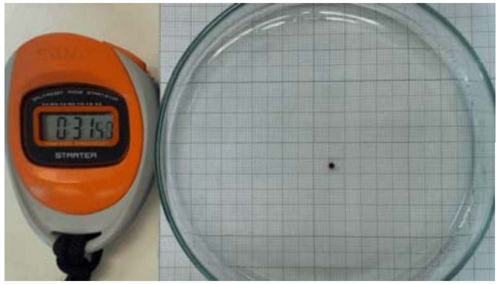


Für zweidimensionale Diffusion:



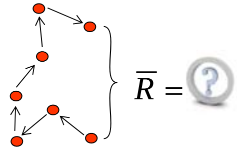




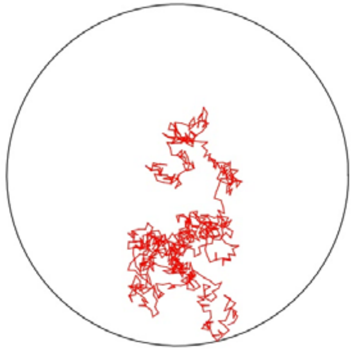


Siehe noch Praktikum!

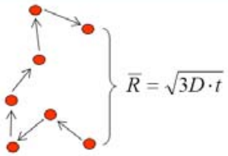
Diffusion als *Random Walk*

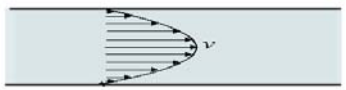


$$\boxed{\overline{R} = \sqrt{3D \cdot t}}$$



Welcher Transportprozess ist „schneller" für O_2-Transport?





Geschwindigkeit der Blutströmung:

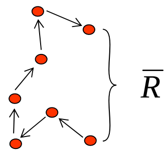
Gefäß	Kapillaren
A (cm²)	4500
v (cm/s)	0,022

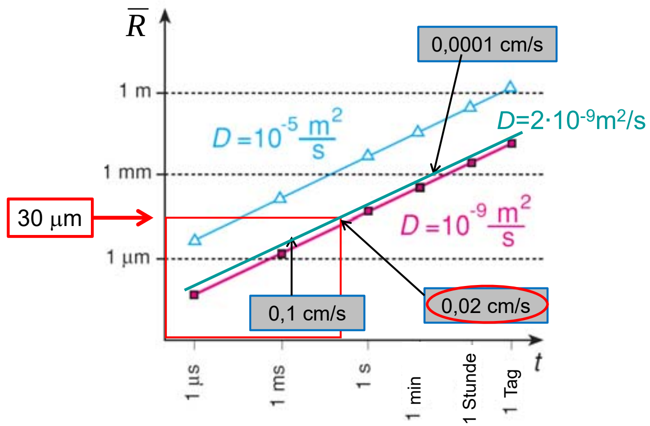
$\overline{R} = \sqrt{3D \cdot t}$ $\quad D = 2 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s}$

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

Zusammenfassend über die „Schnelligkeit" der Diffusion

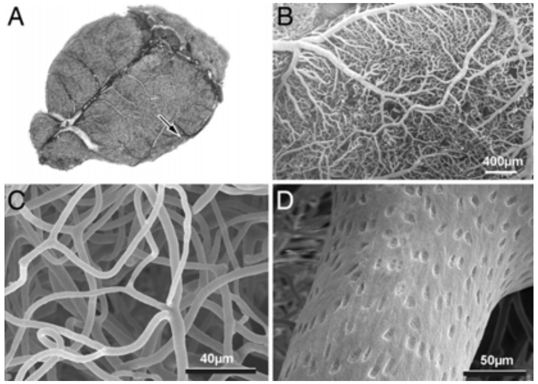
Gefäß	Kapillaren
A (cm²)	4500
v (cm/s)	0,022





Welcher Transportprozess ist „schneller” für O2-Transport?

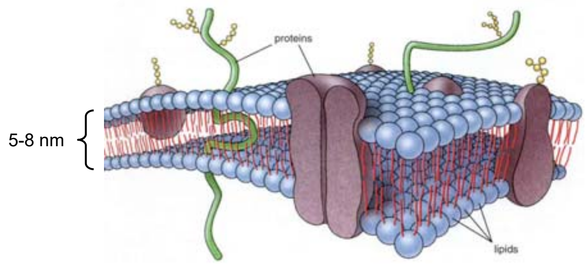
- bis 30 μm : Diffusion
- über 30 μm : Blutströmung



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

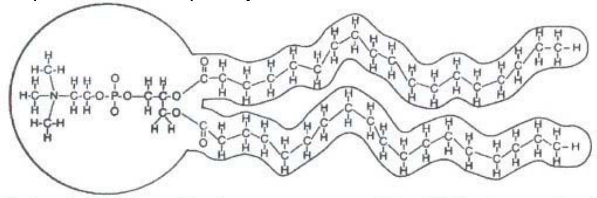
Altered morphology and 3D architecture of brain vasculature in a mouse model for Alzheimer's disease
Eric P. Meyer, Alexandra Ulmann-Schuler, Matthias Staufenbiel, and Thomas Krucker
PNAS March 4, 2008 105 (9) 3587-3592; https://doi.org/10.1073/pnas.0709788105

Anwendungen: Diffusion in Membranen

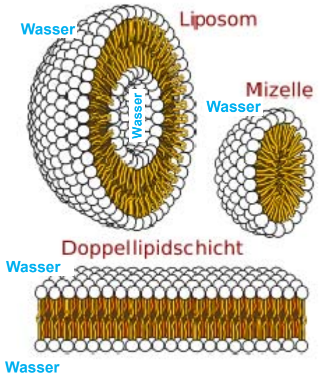


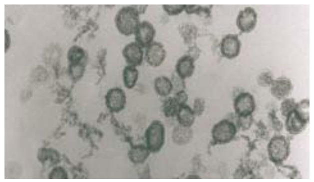
Beispiel

Ein Phospholipidmolekül: Phosphatidylcholin

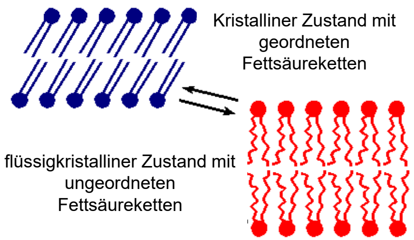


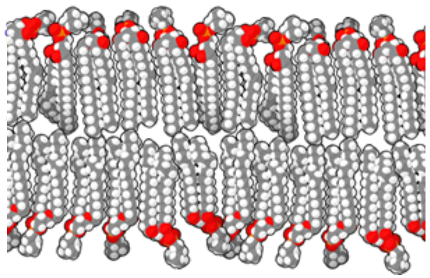
Zur Erinnerung: Lyotrope Flüssigkristalle





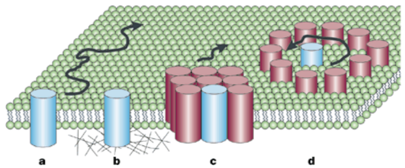
Phasenübergang in der Lipiddoppelschicht



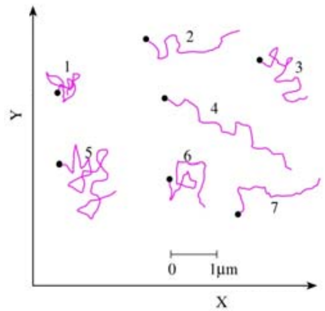


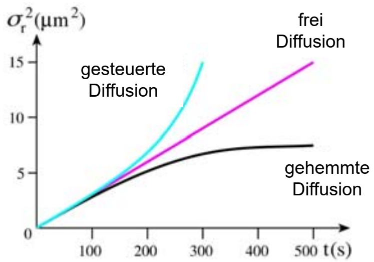
$\eta_{Gel} > \eta_{Fluid} >> \eta_{Wasser}$

- Laterale Diffusion in Membranen



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





Lipide (mobiler Anteil >90%):
$D_{lateral} \approx 10^{-12}$ m²/s

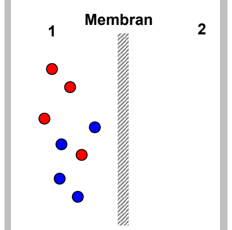
Proteine (mobiler Anteil 10-90%):
$D_{lateral} \approx 10^{-13} - 10^{-17}$ m²/s

Diffusion von Ionen durch eine Membran (zwei Spezialfälle)

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

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

Zu Beginn

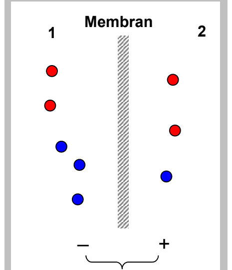


$c_1 > c_2$

$p_k > p_a$

$\Delta\varphi = 0$

mittlerweile

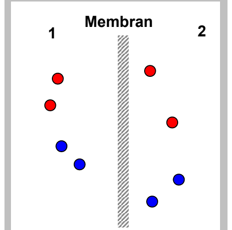


$\Delta\varphi$!

Diffusionspotenzial

Nur vorübergehend!

Zu Ende (Gleichgewicht)



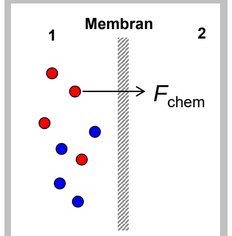
$c_1 = c_2$

$(\mu_1 = \mu_2)$

$\Delta\varphi = 0$

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

Elektrisches Gleichgewicht

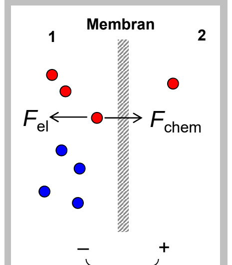


$c_1 > c_2$

$\Delta\mu$=hoch!

$\Delta\varphi = 0$

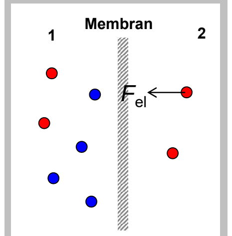
Gleichgewicht



$\Delta\varphi$!

? = ?

Chemisches Gleichgewicht



$c_1 = c_2$

$\Delta\mu$=0

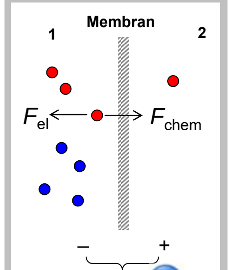
$\Delta\varphi$ = hoch!

● Kation (k)

● Anion (a)

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

zu Ende (Gleichgewicht)



$\Delta\varphi$! #2

= #1

● Kation (k)

● Anion (a)

#1

elektrochemisches Potenzial (J/mol):

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

im Gleichgewicht:

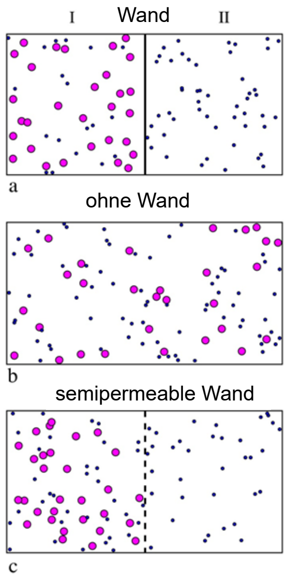
$$\mu_{e1} = \mu_{e2}$$

#2

Nernst-Gleichung:

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

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

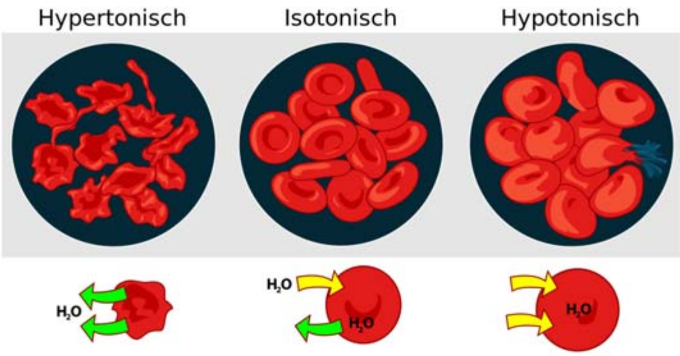
$$p_{Osmose} = cRT$$

osmotischer Druck

Konzentration der Moleküle für welche die Wand undurchlässig ist

Temperatur

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



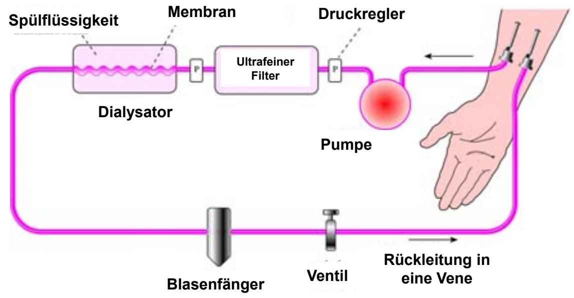
Wasser fließt aus der Zelle hinaus

Wasser fließt die Zelle hinein

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



Lehrbuch III./2.2.2